

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2012年3月1日(01.03.2012)

PCT

(10) 国際公開番号

WO 2012/026558 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 27/12 (2006.01) C08K 3/04 (2006.01)
C08J 5/00 (2006.01) F16F 1/36 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/069235
- (22) 国際出願日: 2011年8月25日(25.08.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
61/377,026 2010年8月25日(25.08.2010) US
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): ダイキン工業株式会社(DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 寺田 純平(TERADA Junpei) [JP/JP]; 〒5668585 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内 Osaka (JP). 太田 大助(OTA Daisuke) [JP/JP]; 〒5668585 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内 Osaka (JP). 北市 雅紀(KITAICHI Masanori) [JP/JP]; 〒5668585 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内 Osaka (JP). 植田 豊(UETA Yutaka) [JP/JP]; 〒5668585 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内 Osaka (JP). 守田 滋(MORITA Shigeru) [JP/JP]; 〒5668585 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内 Osaka (JP). 川崎 一良(KAWASAKI Kazuyoshi) [JP/JP]; 〒5668585 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内 Osaka (JP). 森川 達也(MORIKAWA Tatsuya) [JP/JP]; 〒5668585 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内 Osaka (JP). 福岡 昌二(FUKUOKA Shoji) [JP/JP]; 〒5668585 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 安富国際特許事務所(YASUTOMI & Associates); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原3丁目5番36号 Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告(条約第21条(3))



WO 2012/026558 A1

(54) Title: VIBRATION-DAMPING RUBBER

(54) 発明の名称: 防振ゴム

(57) Abstract: Provided is a vibration-damping rubber which exhibits not only excellent heat aging resistance and oil resistance, but also has excellent mechanical properties in high temperatures. The vibration-damping rubber has a crosslinked fluororubber layer which is obtained by crosslinking a fluororubber composition containing fluororubber (A) and carbon black (B), with the crosslinked fluororubber layer having a loss modulus (E'') of 400kPa-6000kPa under dynamic viscoelasticity testing (measured temperature: 160°C, tensile strength: 1%, initial weight: 157cN, frequency: 10Hz).

(57) 要約: 耐熱老化性や耐油性だけではなく、高温時の機械物性にも優れた防振ゴムを提供する。フッ素ゴム(A)及びカーボンブラック(B)を含むフッ素ゴム組成物を架橋して得られる架橋フッ素ゴム層を有し、架橋フッ素ゴム層が、動的粘弾性試験(測定温度: 160°C、引張歪み: 1%、初期加重: 157cN、周波数: 10Hz)において、損失弾性率E''が、400kPa以上6000kPa以下である防振ゴム。

明 細 書

発明の名称：防振ゴム

技術分野

[0001] (関連出願への相互参照)

本願は、本明細書において全体にわたって参照として組み込まれた2010年8月25日出願の米国仮特許出願第61/377,026号の35 U. S. C. § 119 (e) に基づく利益を請求する。

[0002] 本発明は、自動車用防振ゴムなどの防振ゴムに関する。

背景技術

[0003] 産業用防振パッド、防振マット、鉄道用スラブマット、パッド類、自動車用防振ゴム等の防振ゴム、特に自動車等の車輛用防振ゴムにあつては、支持する質量物の振動を吸収して抑制する防振機能と、質量物を支える強度特性が要求される。即ち、防振ゴムには動的特性の向上、特に動倍率の低位化（低動倍化）が必要とされており、一方で、エンジン等の振動体を支持するためにはある程度の耐疲労性（静的弾性率）を確保することが必要である。

[0004] 例えば、自動車分野においては、エンジンマウント用、モーターマウント用、メンバマウント用、ストラットマウント用、ダンパー用、ブッシュ用等として用いられ、このようなエンジンマウント用等の自動車用防振ゴムは、周波数等の異なる複数種の振動の伝達系において使用されるため、通常、加わる振動に応じた防振特性を有効に発揮するものであることが求められる。具体的には、自動車用防振ゴムにおいては、一般に、100Hz以上の比較的高い周波数領域の振動が加わる場合には、低動倍化が要求され、また、10～20Hz程度の低周波数振動が加わる場合には、高い減衰特性（ $\tan \delta$ ）が必要とされている。

[0005] 従来、防振ゴムとして、天然ゴム等のジエン系ゴム成分や非フッ素系ゴム、フッ素ゴムに、充填剤としてカーボンブラックを配合した防振ゴム組成物が開示されている（特許文献1～9）。

[0006] しかしながら、近年の自動車の高出力化・エンジンルーム省スペース化に伴いエンジンルーム内の温度が上昇する傾向にあり、自動車用防振ゴムの耐熱性、耐熱老化性に対する要求がより厳しくなっている。そのため、エンジンルーム内の熱環境が更に悪化している現在、特許文献1～9に記載の防振ゴム組成物では、耐熱性、耐久性の面で十分な特性は得られていない。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特開平8－134269号公報
特許文献2：特開平7－233331号公報
特許文献3：特開2009－35578号公報
特許文献4：特開2009－298949号公報
特許文献5：特開2009－138053号公報
特許文献6：特開平6－1891号公報
特許文献7：特開平5－86236号公報
特許文献8：特開2009－24046号公報
特許文献9：特開平3－217482号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] フッ素ゴムは耐熱老化性や耐薬品性、耐油性には優れているが、高温時の機械物性、たとえば熱時強度、熱時伸びなどのさらなる向上が望まれている。

[0009] 本発明は、従来のフッ素ゴムを用いた防振ゴムと比較して、防振特性、耐熱老化性や耐油性だけではなく、高温時の機械物性にも優れた防振ゴムを提供することを目的とする。

[0010] 本発明は、高温時の機械物性にも優れた防振ゴムを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0011] 本発明者らは、鋭意検討した結果、損失弾性率（ E'' ）に着目し、特定の損失弾性率を有するフッ素ゴム防振ゴムであれば、高温時の機械物性に優れることを見出し、本発明に至った。
- [0012] すなわち本発明は、フッ素ゴム（A）及びカーボンブラック（B）を含むフッ素ゴム組成物を架橋して得られる架橋フッ素ゴム層を有し、架橋フッ素ゴム層が、動的粘弾性試験（測定温度：160℃、引張歪み：1%、初期加重：157cN、周波数：10Hz）において、損失弾性率 E'' が、400kPa以上6000kPa以下である防振ゴムに関する。
- [0013] また、架橋フッ素ゴム層は、動的粘弾性試験（測定温度：160℃、引張歪み：1%、初期加重：157cN、周波数：10Hz）において、貯蔵弾性率 E' が1500kPa以上20000kPa以下であることが好ましい。
- [0014] かかる架橋フッ素ゴム層に特定範囲の損失弾性率 E'' 、更に好ましくは特定範囲の貯蔵弾性率 E' を与えるカーボンブラック（B）としては、窒素吸着比表面積（ N_2SA ）が5～180 m^2/g であって、ジブチルフタレート（DBP）吸油量が40～180 $ml/100g$ であるカーボンブラックが、フッ素ゴムとカーボンゲルネットワーク補強構造を形成し、常態物性及び高温時の機械物性の向上に寄与する点から好ましい。
- [0015] フッ素ゴム（A）としては、フッ化ビニリデン系共重合体ゴム、テトラフルオロエチレン／パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）系共重合体ゴム、又はテトラフルオロエチレン／プロピレン系共重合体ゴムが、耐熱性（耐熱老化性）、耐油性が良好な点から好ましい。
- [0016] 前記フッ素ゴム組成物には、更に架橋剤（C）及び／又は架橋助剤（D）を配合することができる。
- [0017] また、架橋フッ素ゴム層は、160℃における引張破断伸びが140～700%であり、破断時引張強度が3～20MPaであることが、防振ゴムとしての要求特性を改善する点から好ましい。
- [0018] また、架橋フッ素ゴム層は、200℃における引張破断伸びが110～7

00%であり、破断時引張強度が2~20MPaであることが、防振ゴムとしての要求特性を改善する点から好ましい。

[0019] また、架橋フッ素ゴム層は、230℃における引張破断伸びが80~700%であり、破断時引張強度が1~20MPaであることが、防振ゴムとしての要求特性を改善する点から好ましい。

[0020] 本発明の防振ゴムとしては、高温環境下での機械物性が特に要求される自動車用防振ゴムが好適である。

発明の効果

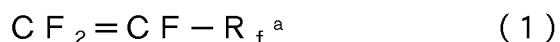
[0021] 本発明によれば、防振特性、高温時の機械物性にも優れた防振ゴムを提供することができる。

発明を実施するための形態

[0022] 本発明は、フッ素ゴム(A)及びカーボンブラック(B)を含むフッ素ゴム組成物を架橋して得られる架橋フッ素ゴム層を有し、架橋フッ素ゴム層が、動的粘弾性試験(測定モード:引張、チャック間距離:20mm、測定温度:160℃、引張歪み:1%、初期加重:157cN、周波数:10Hz)において、損失弾性率E''が、400kPa以上6000kPa以下である防振ゴムに関する。

[0023] 以下、各要件について説明する。

[0024] 本発明におけるフッ素ゴム(A)としては、たとえばテトラフルオロエチレン(TFE)、フッ化ビニリデン(VdF)及び式(1):



(式中、 R_f^a は $-CF_3$ 又は $-OR_f^b$ (R_f^b は炭素数1~5のパーフルオロアルキル基))で表されるパーフルオロエチレン性不飽和化合物(たとえばヘキサフルオロプロピレン(HFP)、パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)(PAVE)など)よりなる群から選ばれる少なくとも1種の単量体に由来する構造単位を含むことが好ましい。

[0025] 別の観点からは、フッ素ゴム(A)としては、非パーフルオロフッ素ゴム又はパーフルオロフッ素ゴムが好ましい。

[0026] 非パーフルオロフッ素ゴムとしては、フッ化ビニリデン（V d F）系フッ素ゴム、テトラフルオロエチレン（T F E）／プロピレン（P r）系フッ素ゴム、テトラフルオロエチレン（T F E）／プロピレン（P r）／ビニリデンフルオライド（V d F）系フッ素ゴム、エチレン／ヘキサフルオロプロピレン（H F P）系フッ素ゴム、エチレン（E t）／ヘキサフルオロプロピレン（H F P）／ビニリデンフルオライド（V d F）系フッ素ゴム、エチレン（E t）／ヘキサフルオロプロピレン（H F P）／テトラフルオロエチレン（T F E）系フッ素ゴム、フルオロシリコン系フッ素ゴム、又はフルオロホスファゼン系フッ素ゴムなどが挙げられ、これらをそれぞれ単独で、又は本発明の効果を損なわない範囲で任意に組み合わせて用いることができる。これらの中でも、V d F系フッ素ゴム、T F E／P r系フッ素ゴム、及び、T F E／P r／V d F系フッ素ゴムからなる群より選択される少なくとも１種が、耐熱老化性、耐油性が良好な点からより好適である。

[0027] 上記V d F系ゴムは、V d F繰り返し単位が、V d F繰り返し単位とその他の共単量体に由来する繰り返し単位との合計モル数の20モル%以上、90モル%以下が好ましく、40モル%以上、85モル%以下であることがより好ましい。更に好ましい下限は45モル%、特に好ましい下限は50モル%であり、更に好ましい上限は80モル%である。

[0028] そして、上記V d F系ゴムにおける共単量体としてはV d Fと共重合可能であれば特に限定されず、たとえば、T F E、H F P、P A V E、クロロトリフルオロエチレン（C T F E）、トリフルオロエチレン、トリフルオロプロピレン、テトラフルオロプロピレン、ペンタフルオロプロピレン、トリフルオロブテン、テトラフルオロイソブテン、ヘキサフルオロイソブテン、フッ化ビニル、ヨウ素含有フッ素化ビニルエーテル、及び、一般式（2）：



（式中、R_fは炭素数1～12の直鎖又は分岐したフルオロアルキル基）で表される含フッ素単量体などのフッ素含有単量体；エチレン（E t）、プロピレン（P r）、アルキルビニルエーテル等のフッ素非含有単量体、架橋性基

(キュアサイト) を与える単量体、並びに反応性乳化剤などが挙げられ、これらの単量体や化合物のなかから1種又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0029] 前記PAVEとしては、パーフルオロ(メチルビニルエーテル)(PMVE)、パーフルオロ(プロピルビニルエーテル)(PPVE)がより好ましく、特にPMVEが好ましい。

[0030] また、前期PAVEとして、式： $CF_2=CFOCF_2OR_f^{\circ}$

(式中、 R_f° は炭素数1~6の直鎖又は分岐状パーフルオロアルキル基、炭素数5~6の環状パーフルオロアルキル基、1~3個の酸素原子を含む炭素数2~6の直鎖又は分岐状パーフルオロオキシアルキル基である)で表されるパーフルオロビニルエーテルを用いてもよく、 $CF_2=CFOCF_2OCF_3$ 、 $CF_2=CFOCF_2OCF_2CF_3$ 、又は、 $CF_2=CFOCF_2OCF_2CF_2OCF_3$ を用いることが好ましい。

[0031] 上記式(2)で表される含フッ素単量体としては、 R_f が直鎖のフルオロアルキル基である単量体が好ましく、 R_f が直鎖のパーフルオロアルキル基である単量体がより好ましい。 R_f の炭素数は1~6であることが好ましい。上記式(2)で表される含フッ素単量体としては、 $CH_2=CFCF_3$ 、 $CH_2=CFCF_2CF_3$ 、 $CH_2=CFCF_2CF_2CF_3$ 、 $CH_2=CFCF_2CF_2CF_2CF_3$ などが挙げられ、なかでも、 $CH_2=CFCF_3$ で示される2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロピレンが好ましい。

[0032] 上記VdF系ゴムとしては、VdF/HFP共重合体、VdF/TFE/HFP共重合体、VdF/CTFE共重合体、VdF/CTFE/TFE共重合体、VdF/PAVE共重合体、VdF/TFE/PAVE共重合体、VdF/HFP/PAVE共重合体、VdF/HFP/TFE/PAVE共重合体、VdF/TFE/プロピレン(Pr)共重合体、及びVdF/エチレン(Et)/HFP共重合体、VdF/式(2)で表される含フッ素単量体の共重合体からなる群より選択される少なくとも1種の共重合体が好ましく、また、VdF以外の他の共単量体として、TFE、HFP、及び/又は

PAVEを有するものであることがより好ましい。このなかでも、VdF/HFP共重合体、VdF/TFE/HFP共重合体、VdF/式(2)で表される含フッ素単量体の共重合体、VdF/PAVE共重合体、VdF/TFE/PAVE共重合体、VdF/HFP/PAVE共重合体、及びVdF/HFP/TFE/PAVE共重合からなる群より選択される少なくとも1種の共重合体が好ましく、VdF/HFP共重合体、VdF/TFE/HFP共重合体、VdF/式(2)で表される含フッ素単量体の共重合体及びVdF/PAVE共重合体からなる群より選択される少なくとも1種の共重合体がより好ましく、VdF/HFP共重合体、VdF/式(2)で表される含フッ素単量体の共重合体、及びVdF/PAVE共重合体からなる群より選択される少なくとも1種の共重合体が特に好ましい。

[0033] VdF/HFP共重合体は、VdF/HFPの組成が、(45~85)/(55~15) (モル%)であることが好ましく、より好ましくは(50~80)/(50~20) (モル%)であり、更に好ましくは(60~80)/(40~20) (モル%)である。

[0034] VdF/TFE/HFP共重合体は、VdF/TFE/HFPの組成が(30~80)/(4~35)/(10~35) (モル%)のものが好ましい。

[0035] VdF/PAVE共重合体としては、VdF/PAVEの組成が(65~90)/(35~10) (モル%)のものが好ましい。

[0036] VdF/TFE/PAVE共重合体としては、VdF/TFE/PAVEの組成が(40~80)/(3~40)/(15~35) (モル%)のものが好ましい。

[0037] VdF/HFP/PAVE共重合体としては、VdF/HFP/PAVEの組成が(65~90)/(3~25)/(3~25) (モル%)のものが好ましい。

[0038] VdF/HFP/TFE/PAVE共重合体としては、VdF/HFP/TFE/PAVEの組成が(40~90)/(0~25)/(0~40)/(

3～35) (モル%) のものが好ましく、(40～80) / (3～25) / (3～40) / (3～25) (モル%) のものがより好ましい。

[0039] V d F / 式 (2) で表される含フッ素単量体 (2) 系共重合体としては、V d F / 含フッ素単量体 (2) 単位のモル%比が 85 / 15～20 / 80 であり、V d F 及び含フッ素単量体 (2) 以外の他の単量体単位が全単量体単位の 0～50 モル% のものが好ましく、V d F / 含フッ素単量体 (2) 単位のモル%比が 80 / 20～20 / 80 であることがより好ましい。また V d F / 含フッ素単量体 (2) 単位のモル%比が 85 / 15～50 / 50 であり、V d F 及び含フッ素単量体 (2) 以外他の単量体単位が全単量体単位の 1～50 モル% であるものも好ましい。V d F 及び含フッ素単量体 (2) 以外の他の単量体としては、TFE、HF P、PMVE、パーフルオロエチルビニルエーテル (PEVE)、PPVE、CTFE、トリフルオロエチレン、ヘキサフルオロイソブテン、フッ化ビニル、エチレン (Et)、プロピレン (Pr)、アルキルビニルエーテル、架橋性基を与える単量体、及び反応性乳化剤などの上記 V d F の共単量体として例示した単量体が好ましく、なかでも PMVE、CTFE、HF P、TFE であることが好ましい。

[0040] TFE / プロピレン (Pr) 系フッ素ゴムとは、TFE 45～70 モル%、プロピレン (Pr) 55～30 モル% からなる含フッ素共重合体をいう。これら 2 成分に加えて、特定の第 3 成分 (たとえば PAVE) を 0～40 モル% 含んでいてもよい。

[0041] エチレン (Et) / HF P 系フッ素ゴム (共重合体) としては、Et / HF P の組成が、(35～80) / (65～20) (モル%) であることが好ましく、(40～75) / (60～25) (モル%) がより好ましい。

[0042] Et / HF P / TFE 系フッ素ゴム (共重合体) は、Et / HF P / TFE の組成が、(35～75) / (25～50) / (0～15) (モル%) であることが好ましく、(45～75) / (25～45) / (0～10) (モル%) がより好ましい。

[0043] パーフルオロフッ素ゴムとしては、TFE / PAVE からなるものなどが

挙げられる。TFE/PAVEの組成は、(50~90)/(50~10)
(モル%)であることが好ましく、より好ましくは、(50~80)/(50~20)
(モル%)であり、更に好ましくは、(55~75)/(45~25)
(モル%)である。

[0044] この場合のPAVEとしては、たとえばPMVE、PPVEなどが挙げられ、これらをそれぞれ単独で、又は任意に組み合わせて用いることができる。

[0045] また、フッ素ゴムは数平均分子量5000~500000のものが好ましく、10000~500000のものが更に好ましく、特に20000~500000のものが好ましい。

[0046] また、加工性の観点から、フッ素ゴム(A)は100℃におけるムーニー粘度が20~200、更には30~180の範囲にあることが好ましい。ムーニー粘度は、ASTM-D1646及びJIS K6300に準拠して測定する。

[0047] 以上説明した非パーフルオロフッ素ゴム及びパーフルオロフッ素ゴムは、乳化重合、懸濁重合、溶液重合などの常法により製造することができる。特にヨウ素(臭素)移動重合として知られるヨウ素(臭素)化合物を使用した重合法によれば、分子量分布が狭いフッ素ゴムを製造できる。

[0048] また、たとえばフッ素ゴム組成物の粘度を低くしたい場合などでは、上記のフッ素ゴム(A)に他のフッ素ゴムをブレンドしてもよい。他のフッ素ゴムとしては、低分子量液状フッ素ゴム(数平均分子量1000以上)、数平均分子量が10000程度の低分子量フッ素ゴム、更には数平均分子量が100000~200000程度のフッ素ゴムなどが挙げられる。

[0049] また、前記非パーフルオロフッ素ゴムやパーフルオロフッ素ゴムとして例示したものは主単量体の構成であり、架橋性基を与える単量体を共重合したのも好適に用いることができる。架橋性基を与える単量体としては、製造法や架橋系に応じて適切な架橋性基を導入できるものであればよく、たとえばヨウ素原子、臭素原子、炭素-炭素二重結合、シアノ基、カルボキシル基

、水酸基、アミノ基、エステル基などを含む公知の重合性化合物、連鎖移動剤などが挙げられる。

[0050] 好ましい架橋性基を与える単量体としては、

一般式 (3) :



(式中、 Y^1 、 Y^2 はフッ素原子、水素原子又は $-CH_3$ ； R_f^2 は1個以上のエーテル型酸素原子を有していてもよく、芳香環を有していてもよい、水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換された直鎖状又は分岐状の含フッ素アルキレン基； X^1 はヨウ素原子又は臭素原子)

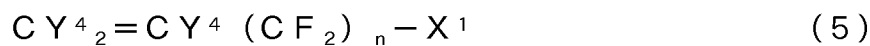
で示される化合物が挙げられる。

[0051] 具体的には、たとえば、一般式 (4) :

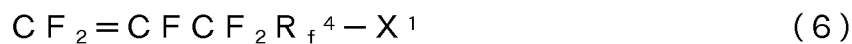


(式中、 Y^1 、 Y^2 、 X^1 は前記同様であり、 R_f^3 は1個以上のエーテル型酸素原子を有していてもよく水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換された直鎖状又は分岐状の含フッ素アルキレン基、すなわち水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換された直鎖状又は分岐状の含フッ素アルキレン基、水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換された直鎖状又は分岐状の含フッ素オキシアルキレン基、又は水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換された直鎖状又は分岐状の含フッ素ポリオキシアルキレン基； R^1 は水素原子又はメチル基)

で示されるヨウ素含有モノマー、臭素含有モノマー、一般式 (5) ~ (22) :

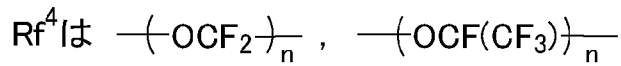


(式中、 Y^4 は、同一又は異なり、水素原子又はフッ素原子、 n は1~8の整数)

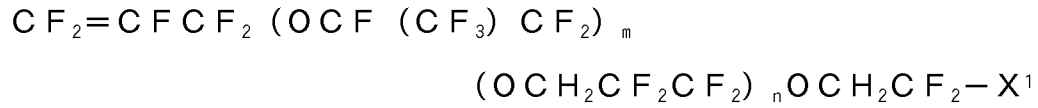


(式中、

[化1]

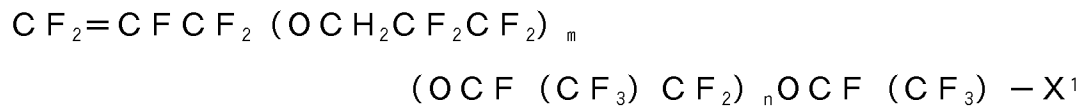


であり、 n は0～5の整数)



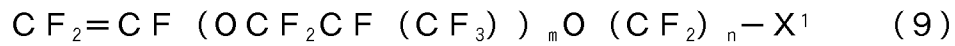
(7)

(式中、 m は0～5の整数、 n は0～5の整数)

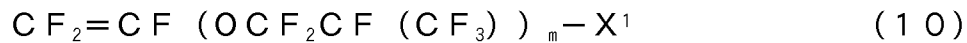


(8)

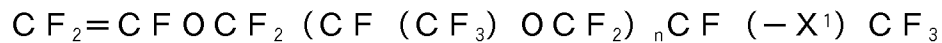
(式中、 m は0～5の整数、 n は0～5の整数)



(式中、 m は0～5の整数、 n は1～8の整数)

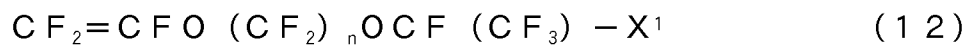


(式中、 m は1～5の整数)

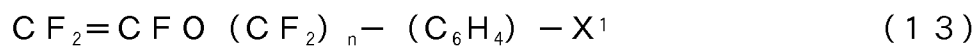


(11)

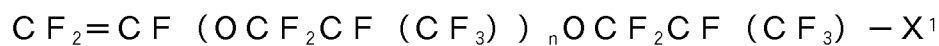
(式中、 n は1～4の整数)



(式中、 n は2～5の整数)

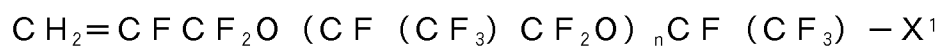


(式中、 n は1～6の整数)



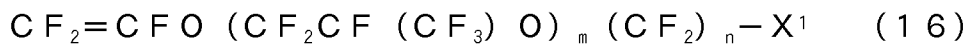
(14)

(式中、 n は1～2の整数)

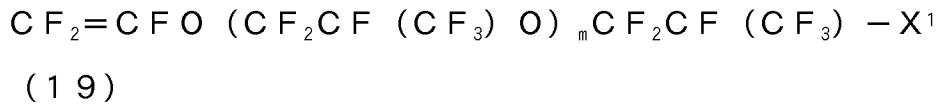
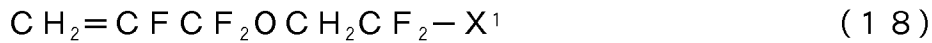
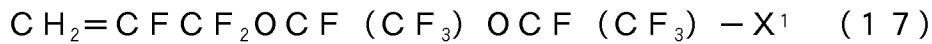


(15)

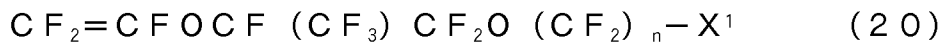
(式中、 n は0～5の整数)、



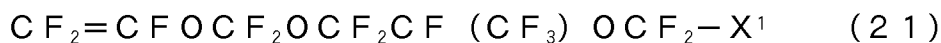
(式中、mは0～5の整数、nは1～3の整数)



(式中、mは0以上の整数)



(式中、nは1以上の整数)



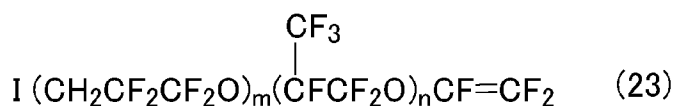
(式中、nは2～8の整数)

(一般式(5)～(22)中、X¹は前記と同様)

で表されるヨウ素含有モノマー、臭素含有モノマーなどが挙げられ、これらをそれぞれ単独で、又は任意に組合わせて用いることができる。

[0052] 一般式(4)で示されるヨウ素含有モノマー又は臭素含有モノマーとしては、一般式(23)：

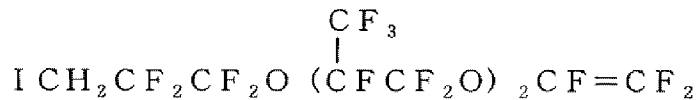
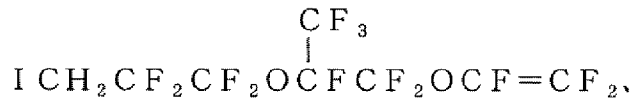
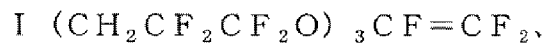
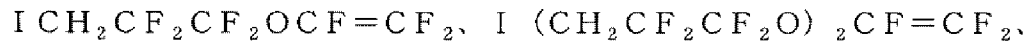
[化2]



(式中、mは1～5の整数であり、nは0～3の整数)

で表されるヨウ素含有フッ素化ビニルエーテルが好ましく挙げられ、より具体的には、

[化3]



などが挙げられるが、これらの中でも、 $I \text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ が好ましい。

[0053] 一般式(5)で示されるヨウ素含有モノマー又は臭素含有モノマーとしてより具体的には、 $I \text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CH}_2$ 、 $I (\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CF}=\text{CH}_2$ が好ましく挙げられる。

[0054] 一般式(9)で示されるヨウ素含有モノマー又は臭素含有モノマーとしてより具体的には、 $I (\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ が好ましく挙げられる。

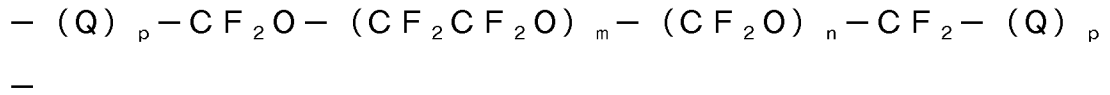
[0055] 一般式(22)で示されるヨウ素含有モノマー又は臭素含有モノマーとしてより具体的には、 $\text{CH}_2=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{I}$ 、 $I (\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2$ が好ましく挙げられる。

[0056] また、式： $\text{R}^2\text{R}^3\text{C}=\text{CR}^4-\text{Z}-\text{CR}^5=\text{CR}^6\text{R}^7$

(式中、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 は同じか又は異なり、いずれもH、又は炭素数1~5のアルキル基；Zは、直鎖もしくは分岐状の、酸素原子を含んでいてもよい、好ましくは少なくとも部分的にフッ素化された炭素数1~18のアルキレンもしくはシクロアルキレン基、又は(パー)フルオロポリオキシアルキレン基)で示されるビスオレフィン化合物も架橋性基を与える単量体として好ましい。なお、本明細書において、「(パー)フルオロポリオキシアルキレン基」とは、「フルオロポリオキシアルキレン基又はパーフルオロポリオキシアルキレン基」を意味する。

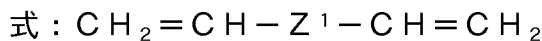
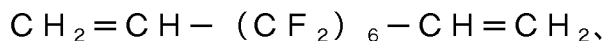
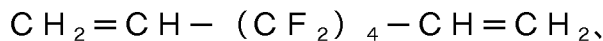
[0057] Zは好ましくは炭素数4~12の(パー)フルオロアルキレン基であり、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 は好ましくは水素原子である。

[0058] Zが（パー）フルオロポリオキシアルキレン基である場合、式：



（式中、Qは炭素数1～10のアルキレン基又は炭素数2～10のオキシアルキレン基であり、pは0又は1であり、m及びnはm/n比が0.2～5となり且つ該（パー）フルオロポリオキシアルキレン基の分子量が500～10000、好ましくは1000～4000の範囲となるような整数である。）で表される（パー）フルオロポリオキシアルキレン基であることが好ましい。この式において、Qは好ましくは、 $-CH_2OCH_2-$ 及び $-CH_2O(CH_2CH_2O)_sCH_2-$ （ $s=1\sim 3$ ）の中から選ばれる。

[0059] 好ましいビスオレフィンは、



（式中、 Z^1 は $-CH_2OCH_2-CF_2O-(CF_2CF_2O)_m-(CF_2O)_n-CF_2-CH_2OCH_2-$ （ m/n は0.5））

などが挙げられる。

[0060] なかでも、 $CH_2=CH-(CF_2)_6-CH=CH_2$ で示される3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-ドデカフルオロ-1,9-デカジエンが好ましい。

[0061] 本発明において、カーボンブラック（B）として、上記範囲の損失弾性率 E'' 、更に好ましくは上記範囲の貯蔵弾性率 E' を与えるカーボンブラックであれば特に制限されない。

[0062] そうしたカーボンブラックとしては、ファーネスブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック、チャンネルブラック、グラファイトなどが挙げられ、具体的にはたとえば、SAF-HS（ $N_2SA: 142 m^2/g$ 、DBP： $130 ml/100g$ ）、SAF（ $N_2SA: 142 m^2/g$ 、DBP： $115 ml/100g$ ）、N234（ $N_2SA: 126 m^2/g$ 、DBP： 1

25 ml / 100 g)、ISAF (N₂SA : 119 m²/g、DBP : 114 ml / 100 g)、ISAF-LS (N₂SA : 106 m²/g、DBP : 75 ml / 100 g)、ISAF-HS (N₂SA : 99 m²/g、DBP : 129 ml / 100 g)、N339 (N₂SA : 93 m²/g、DBP : 119 ml / 100 g)、HAF-LS (N₂SA : 84 m²/g、DBP : 75 ml / 100 g)、HAS-HS (N₂SA : 82 m²/g、DBP : 126 ml / 100 g)、HAF (N₂SA : 79 m²/g、DBP : 101 ml / 100 g)、N351 (N₂SA : 74 m²/g、DBP : 127 ml / 100 g)、LI-HAF (N₂SA : 74 m²/g、DBP : 101 ml / 100 g)、MAF-HS (N₂SA : 56 m²/g、DBP : 158 ml / 100 g)、MAF (N₂SA : 49 m²/g、DBP : 133 ml / 100 g)、FEF-HS (N₂SA : 42 m²/g、DBP : 160 ml / 100 g)、FEF (N₂SA : 42 m²/g、DBP : 115 ml / 100 g)、SRF-HS (N₂SA : 32 m²/g、DBP : 140 ml / 100 g)、SRF-HS (N₂SA : 29 m²/g、DBP : 152 ml / 100 g)、GPF (N₂SA : 27 m²/g、DBP : 87 ml / 100 g)、SRF (N₂SA : 27 m²/g、DBP : 68 ml / 100 g)、SRF-LS (N₂SA : 23 m²/g、DBP : 51 ml / 100 g)、FT (N₂SA : 19 m²/g、DBP : 42 ml / 100 g)、MT (N₂SA : 8 m²/g、DBP : 43 ml / 100 g)などが挙げられる。これらのカーボンブラックは単独で使用してもよいし、また2種以上を併用してもよい。

[0063] なかでも、カーボンブラックの好ましいものとしては、窒素吸着比表面積 (N₂SA) が5~180 m²/gであって、ジブチルフタレート (DBP) 吸油量が40~180 ml / 100 gであるカーボンブラックが挙げられる。

[0064] 窒素吸着比表面積 (N₂SA) が5 m²/gよりも小さくなると、ゴムに配合した場合の機械物性が低下する傾向にあり、この観点から、窒素吸着比表面積 (N₂SA) は10 m²/g以上が好ましく、20 m²/g以上がより好ま

しく、 $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以上が特に好ましく、 $40\text{ m}^2/\text{g}$ 以上が最も好ましい。上限は、一般的に入手しやすい観点から $180\text{ m}^2/\text{g}$ が好ましい。

[0065] ジブチルフタレート (DBP) 吸油量が $40\text{ ml}/100\text{ g}$ よりも小さくなると、ゴムに配合した場合の機械物性が低下する傾向にあり、この観点から、 $50\text{ ml}/100\text{ g}$ 以上、更には $60\text{ ml}/100\text{ g}$ 以上、特には $70\text{ ml}/100\text{ g}$ 以上が好ましい。上限は一般的に入手しやすい観点から、 $175\text{ ml}/100\text{ g}$ 、更には $170\text{ ml}/100\text{ g}$ が好ましい。

[0066] カーボンブラック (B) の配合量は、フッ素ゴム (A) 100質量部に対して5~50質量部が好ましい。カーボンブラック (B) が多くなりすぎると架橋物の機械物性が低下する傾向、硬くなりすぎると架橋物の機械物性が低下する傾向にある。更に好ましい配合量は、物性バランスが良好な点から、フッ素ゴム (A) 100質量部に対して6質量部以上が好ましく、10質量部以上がより好ましく、20質量部以上が更に好ましく、物性バランスが良好な点から49質量部以下が好ましく、特に45質量部以下がより好ましい。

[0067] 本発明における架橋フッ素ゴム層を得るには、フッ素ゴム組成物として、たとえばラバープロセスアナライザ (RPA) による未架橋ゴムでの動的粘弾性試験 (測定温度: 100°C 、測定周波数: 1 Hz) における動的歪み1%時のせん断弾性率 G' (1%) 及び動的歪み100%時のせん断弾性率 G' (100%) の差 $\delta G'$ (G' (1%) - G' (100%)) が、 120 kPa 以上 $3,000\text{ kPa}$ 以下であるものを好適に用いることができる。

[0068] 差 $\delta G'$ は、ゴム組成物の補強性という性質を評価する指標として用い、ラバープロセスアナライザによる動的粘弾性試験で測定算出される。

[0069] 差 $\delta G'$ が 120 kPa 以上 $3,000\text{ kPa}$ 以下の範囲にあるフッ素ゴム組成物は、常態物性及び高温時の機械物性などの点で有利である。

[0070] 差 $\delta G'$ は、常態物性及び高温時の機械物性などが良好な点から、好ましくは 150 kPa 以上、更には 160 kPa 以上であり、常態物性及び高温時の機械物性などが良好な点から、 $2,800\text{ kPa}$ 以下、更には $2,50$

0 k P a 以下である。

[0071] 差 $\delta G'$ が 1 2 0 k P a 以上 3, 0 0 0 k P a 以下のフッ素ゴム組成物は、たとえば混練機やロール練り機などを用いて調製できる。

[0072] より具体的には、つぎの各方法が挙げられるが、これらの方法に限定されるものではない。

[0073] (1) 密閉式混練機にフッ素ゴム (A) とカーボンブラック (B)、要すれば後述する有機アミン化合物及び／又は受酸剤を所定量投入し、ローターの平均剪断速度を 5 0 ~ 1 0 0 0 (1 / 秒)、好ましくは 1 0 0 ~ 1 0 0 0 (1 / 秒)、更に好ましくは 2 0 0 ~ 1 0 0 0 (1 / 秒) に調整して、混練温度の最高温度 T_m が 8 0 ~ 2 2 0 ° C (好ましくは 1 2 0 ~ 2 0 0 ° C) となる条件で混練する方法 (つまり、混練時の混練物の最高温度 T_m 8 0 ° C ~ 2 2 0 ° C とし、その温度で排出する条件にて混練することが好ましい。以下同様)。なお、密閉式混練機としては、加圧ニーダーやバンバリーミキサー、一軸混練機、二軸混練機などが挙げられる。

[0074] (2) ロール練り機にフッ素ゴム (A) とカーボンブラック (B)、要すれば後述する有機アミン化合物及び／又は受酸剤を所定量投入し、ローターの平均剪断速度を 5 0 (1 / 秒) 以上、混練温度の最高温度 T_m が 8 0 ~ 2 2 0 ° C (好ましくは 1 2 0 ~ 2 0 0 ° C) となる条件で混練する方法。

[0075] 上記 (1)、(2) の方法で得られるフッ素ゴム組成物は架橋剤 (及び／又は架橋助剤) や架橋促進剤などを含まない。また、上記 (1)、(2) の方法の混練を複数回行ってよい。複数回行う場合、2 回目以降の混練条件は、混練温度の最高温度 T_m を 1 4 0 ° C 以下とする以外は上記 (1)、(2) の方法と同じ条件でよい。

[0076] 本発明で用いる架橋性のフッ素ゴム組成物の調製法の 1 つは、たとえば、上記 (1)、(2) の方法で得られた、あるいは上記 (1)、(2) の方法を複数回繰り返して得られたフッ素ゴム組成物に、更に架橋剤 (C) (及び／又は架橋助剤 (D)) 及び架橋促進剤を配合し混練する方法である。

[0077] 架橋剤 (C) (及び／又は架橋助剤 (D)) と架橋促進剤は同時に配合し

混練してもよいし、まず架橋促進剤を配合混練し、ついで架橋剤（C）（及び／又は架橋助剤（D））を配合混練してもよい。架橋剤（C）（及び／又は架橋助剤（D））と架橋促進剤の混練条件は、混練温度の最高温度 T_m が 130°C 以下であるほかは、上記（1）、（2）の方法と同じ条件でよい。

[0078] 架橋性のフッ素ゴム組成物の別の調製法は、たとえばロール練り機にフッ素ゴム（A）とカーボンブラック（B）、架橋剤（C）（及び／又は架橋助剤（D））及び架橋促進剤を適切な順序で所定量投入し、ローターの平均剪断速度を 50 （1/秒）以上、混練温度の最高温度 T_m が 130°C 以下の条件で混練する方法が挙げられる。

[0079] また、ポリオール架橋系の場合は、予めフッ素ゴム（A）と架橋剤（C）と架橋促進剤を混合し、均一分散体にしたものを使用してもよい。たとえば、フッ素ゴム（A）とポリオール系架橋剤と架橋促進剤をまず混練し、ついでカーボンブラックと後述する有機アミン化合物を配合して混練し、混練温度の最高温度 T_m を $80\sim 220^{\circ}\text{C}$ とする。そして、最後に受酸剤を配合して混練し、混練温度の最高温度 T_m 130°C 以下とする方法が挙げられる。なお混練するにあたっては、平均剪断速度 50 （1/秒）以上で混練する方法を採用するのがより好ましい。

[0080] 上記差 $\delta G'$ の範囲は、架橋剤（C）及び／又は架橋助剤（D）、架橋促進剤を配合する前のフッ素ゴム組成物において満たされていることが好ましい。また、架橋剤（C）及び／又は架橋助剤（D）、架橋促進剤を配合したフッ素ゴム組成物でも、上記差 $\delta G'$ は上記の範囲に入っていることが好ましい。

[0081] 上述した特定の損失弾性率 E'' や貯蔵弾性率 E' を備えたフッ素ゴム層を得る観点からは、平均剪断速度は 50 （1/秒）以上が好ましい。平均剪断速度を 50 （1/秒）以上にすることにより、所望の常態物性及び高温時の機械物性を得ることができる。

[0082] 平均剪断速度（1/秒）は、つぎの式により算出される。

$$\text{平均剪断速度（1/秒）} = (\pi \times D \times R) / (60 \text{（秒）} \times c)$$

(式中、

D : ローター径又はロール径 (cm)

R : 回転速度 (rpm)

c : チップクリアランス (cm。ローターとケーシングとの間隙の距離、又はロール同士の間隙の距離)

[0083] 架橋剤 (C) 及び/又は架橋助剤 (D)、架橋促進剤は、架橋系、架橋するフッ素ゴム (A) の種類 (たとえば共重合組成、架橋性基の有無や種類など)、得られる防振ゴムの具体的用途や使用形態、そのほか混練条件などに応じて、適宜選択することができる。

[0084] 本発明において、架橋助剤 (D) は、後述するトリアジン架橋系において架橋反応を開始させる化合物、また、オキサゾール架橋系、チアゾール架橋系、イミダゾール架橋系において架橋反応を促進する化合物をいう。

[0085] 架橋系としては、たとえば過酸化物架橋系、ポリオール架橋系、ポリアミン架橋系、オキサゾール架橋系、チアゾール架橋系、イミダゾール架橋系、トリアジン架橋系などが採用できる。

[0086] (過酸化物架橋系)

過酸化物架橋系により架橋する場合は、架橋点に炭素-炭素結合を有しているので、架橋点に炭素-酸素結合を有するポリオール架橋系及び炭素-窒素二重結合を有するポリアミン架橋系に比べて、耐薬品性及び耐スチーム性に優れているという特徴がある。

[0087] 架橋剤 (C) としては過酸化物架橋系の架橋剤が好ましい。過酸化物架橋系の架橋剤としては、熱や酸化還元系の存在下で容易にパーオキシラジカルを発生し得る過酸化物であればよく、具体的には、たとえば 1, 1-ビス (t-ブチルパーオキシ) - 3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサン、2, 5-ジメチルヘキサン-2, 5-ジヒドロパーオキサイド、ジ-t-ブチルパーオキサイド、t-ブチルクミルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、 α , α -ビス (t-ブチルパーオキシ) - p-ジイソプロピルベンゼン、 α , α -ビス (t-ブチルパーオキシ) - m-ジイソプロピルベンゼン、 α

, α -ビス (t-ブチルパーオキシ) -m-ジイソプロピルベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (t-ブチルパーオキシ) ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (t-ブチルパーオキシ) -ヘキシン-3、ベンゾイルパーオキサイド、t-ブチルパーオキシベンゼン、t-ブチルパーオキシベンゾエート、t-ブチルパーオキシマレイン酸、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネートなどの有機過酸化物を挙げることができる。これらの中でも、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (t-ブチルパーオキシ) ヘキサン、又は2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (t-ブチルパーオキシ) -ヘキシン-3が好ましい。

[0088] また、過酸化物架橋系では、通常、架橋促進剤を含むことが好ましい。過酸化物系架橋剤、特に有機過酸化物系架橋剤の架橋促進剤としては、たとえば、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート (TAIC)、トリアクリルホルマール、トリアリルトリメリテート、N, N'-m-フェニレンビスマレイミド、ジプロパルギルテレフタレート、ジアリルフタレート、テトラアリルテレフタレートアミド、トリアリルホスフェート、ビスマレイミド、フッ素化トリアリルイソシアヌレート (1, 3, 5-トリス (2, 3, 3-トリフルオロ-2-プロペニル) -1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-トリオン)、トリス (ジアリルアミン) -S-トリアジン、亜リン酸トリアリル、N, N-ジアリルアクリルアミド、1, 6-ジビニルドデカフルオロヘキサン、ヘキサリルホスホルアミド、N, N, N', N'-テトラアリルフタルアミド、N, N, N', N'-テトラアリルマロンアミド、トリビニルイソシアヌレート、2, 4, 6-トリビニルメチルトリシロキサン、トリ (5-ノルボルネン-2-メチレン) シアヌレートなどが挙げられる。これらの中でも、架橋性、架橋物の物性の点から、トリアリルイソシアヌレート (TAIC) が好ましい。

[0089] 過酸化物架橋系に好適なフッ素ゴム (A) としては、TFE単位、VdF単位又は式 (1) の含フッ素単量体単位を少なくとも含むパーフルオロフッ素ゴム及び非パーフルオロフッ素ゴムのいずれもが使用できるが、特にVd

F系ゴム、及び、TFE／Pr系ゴムからなる群より選択される少なくとも1種のゴムが好ましい。

[0090] また、架橋性の観点から、過酸化物架橋系に好適なフッ素ゴム（A）としては、架橋点としてヨウ素原子及び／又は臭素原子を含むフッ素ゴムが好ましい。ヨウ素原子及び／又は臭素原子の含有量としては、0.001～10質量%、更には0.01～5質量%、特に0.1～3質量%が、物性のバランスが良好な点から好ましい。

[0091] 過酸化物架橋剤の配合量としては、フッ素ゴム（A）100質量部に対して、0.01～10質量部であることが好ましく、より好ましくは0.1～9質量部、特に好ましくは0.2～8質量部である。過酸化物架橋剤が、0.01質量部未満であると、フッ素ゴム（A）の架橋が十分に進行しない傾向があり、10質量部を超えると、物性のバランスが低下する傾向がある。

[0092] また、架橋促進剤の配合量は、通常、フッ素ゴム（A）100質量部に対して、0.01～10質量部であり、好ましくは0.1～9質量部である。架橋促進剤が、0.01質量部より少ないと、架橋時間が実用に耐えないほど長くなる傾向があり、10質量部を超えると、架橋時間が速くなり過ぎることに加え、物性バランスが低下する傾向がある。

[0093] （ポリオール架橋系）

ポリオール架橋系により架橋する場合は、架橋点に炭素－酸素結合を有しており、圧縮永久歪みが小さく、成形性に優れているという特徴がある点で好適である。

[0094] ポリオール架橋剤としては、従来、フッ素ゴムの架橋剤として知られている化合物を用いることができ、たとえば、ポリヒドロキシ化合物、特に、耐熱性に優れる点からポリヒドロキシ芳香族化合物が好適に用いられる。

[0095] 上記ポリヒドロキシ芳香族化合物としては、特に限定されず、たとえば、2，2－ビス（4－ヒドロキシフェニル）プロパン（以下、ビスフェノールAという）、2，2－ビス（4－ヒドロキシフェニル）パーフルオロプロパン（以下、ビスフェノールAFという）、レゾルシン、1，3－ジヒドロキ

シベンゼン、1, 7-ジヒドロキシナフタレン、2, 7-ジヒドロキシナフタレン、1, 6-ジヒドロキシナフタレン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル、4, 4'-ジヒドロキシスチルベン、2, 6-ジヒドロキシアントラセン、ヒドロキノン、カテコール、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン(以下、ビスフェノールBという)、4, 4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)吉草酸、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)テトラフルオロジクロロプロパン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルケトン、トリ(4-ヒドロキシフェニル)メタン、3, 3', 5, 5'-テトラクロロビスフェノールA、3, 3', 5, 5'-テトラブロモビスフェノールAなどが挙げられる。これらのポリヒドロキシ芳香族化合物は、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩などであってもよいが、酸を用いて共重合体を凝析する場合は、上記金属塩は用いないことが好ましい。

[0096] これらの中でも、得られる成形品などの圧縮永久歪みが小さく、成形性も優れているという点から、ポリヒドロキシ化合物が好ましく、耐熱性が優れることからポリヒドロキシ芳香族化合物がより好ましく、ビスフェノールA Fが更に好ましい。

[0097] また、ポリオール架橋系では、通常、架橋促進剤を含むことが好ましい。架橋促進剤を用いると、フッ素ゴム主鎖の脱フッ酸反応における分子内二重結合の生成と、生成した二重結合へのポリヒドロキシ化合物の付加を促進することにより架橋反応を促進することができる。

[0098] ポリオール架橋系の架橋促進剤としては、一般にオニウム化合物が用いられる。オニウム化合物としては特に限定されず、たとえば、第4級アンモニウム塩等のアンモニウム化合物、第4級ホスホニウム塩等のホスホニウム化合物、オキソニウム化合物、スルホニウム化合物、環状アミン、1官能性アミン化合物などが挙げられ、これらの中でも第4級アンモニウム塩、第4級ホスホニウム塩が好ましい。

[0099] 第4級アンモニウム塩としては特に限定されず、たとえば、8-メチルー

1, 8-ジアザビシクロ [5, 4, 0] -7-ウンデセニウムクロリド、8-メチル-1, 8-ジアザビシクロ [5, 4, 0] -7-ウンデセニウムアイオダイド、8-メチル-1, 8-ジアザビシクロ [5, 4, 0] -7-ウンデセニウムヒドロキサイド、8-メチル-1, 8-ジアザビシクロ [5, 4, 0] -7-ウンデセニウムメチルスルフェート、8-エチル-1, 8-ジアザビシクロ [5, 4, 0] -7-ウンデセニウムブロミド、8-プロピル-1, 8-ジアザビシクロ [5, 4, 0] -7-ウンデセニウムブロミド、8-ドデシル-1, 8-ジアザビシクロ [5, 4, 0] -7-ウンデセニウムクロリド、8-ドデシル-1, 8-ジアザビシクロ [5, 4, 0] -7-ウンデセニウムヒドロキサイド、8-エイコシル-1, 8-ジアザビシクロ [5, 4, 0] -7-ウンデセニウムクロリド、8-テトラコシル-1, 8-ジアザビシクロ [5, 4, 0] -7-ウンデセニウムクロリド、8-ベンジル-1, 8-ジアザビシクロ [5, 4, 0] -7-ウンデセニウムクロリド (以下、DBU-Bとする)、8-ベンジル-1, 8-ジアザビシクロ [5, 4, 0] -7-ウンデセニウムヒドロキサイド、8-フェネチル-1, 8-ジアザビシクロ [5, 4, 0] -7-ウンデセニウムクロリド、8-(3-フェニルプロピル)-1, 8-ジアザビシクロ [5, 4, 0] -7-ウンデセニウムクロリドなどが挙げられる。これらの中でも、架橋性、架橋物の物性の点から、DBU-Bが好ましい。

[0100] また、第4級ホスホニウム塩としては特に限定されず、たとえば、テトラブチルホスホニウムクロリド、ベンジルトリフェニルホスホニウムクロリド (以下、BT PPCとする)、ベンジルトリメチルホスホニウムクロリド、ベンジルトリブチルホスホニウムクロリド、トリブチルアリルホスホニウムクロリド、トリブチル-2-メトキシプロピルホスホニウムクロリド、ベンジルフエニル (ジメチルアミノ) ホスホニウムクロリドなどを挙げる事ができ、これらの中でも、架橋性、架橋物の物性の点から、ベンジルトリフェニルホスホニウムクロリド (BT PPC) が好ましい。

[0101] また、架橋促進剤として、第4級アンモニウム塩又は第4級ホスホニウム

塩とビスフェノールAFの固溶体、特開平11-147891号公報に開示されている塩素フリー架橋促進剤を用いることもできる。

[0102] ポリオール架橋系に好適なフッ素ゴム(A)としては、TFE単位、VdF単位又は式(1)の含フッ素単量体単位を少なくとも含むパーフルオロフッ素ゴム及び非パーフルオロフッ素ゴムのいずれもが使用できるが、特にVdF系ゴム、TFE/Pr系ゴムが好ましい。

[0103] ポリオール架橋剤の配合量としては、フッ素ゴム(A)100質量部に対して、0.01~10質量部であることが好ましく、より好ましくは0.1~7質量部である。ポリオール架橋剤が、0.01質量部未満であると、フッ素ゴム(A)の架橋が十分に進行しない傾向があり、10質量部を超えると、物性のバランスが低下する傾向がある。

[0104] また、架橋促進剤の配合量は、フッ素ゴム(A)100質量部に対して、0.01~8質量部であることが好ましく、より好ましくは0.02~5質量部である。架橋促進剤が、0.01質量部未満であると、フッ素ゴム(A)の架橋が十分に進行しない傾向があり、8質量部を超えると、物性のバランスが低下する傾向がある。

[0105] (ポリアミン架橋系)

ポリアミン架橋により架橋してなる場合は、架橋点に炭素-窒素二重結合を有しているものであり、動的機械特性に優れているという特徴がある。しかし、ポリオール架橋系又は過氧化物架橋系架橋剤を用いて架橋する場合に比べて、圧縮永久歪みが大きくなる傾向がある。

[0106] ポリアミン系架橋剤としては、たとえば、ヘキサメチレンジアミンカーバメート、N,N'-ジシンナミリデン-1,6-ヘキサメチレンジアミン、4,4'-ビス(アミノシクロヘキシル)メタンカルバメートなどのポリアミン化合物が挙げられる。これらの中でも、N,N'-ジシンナミリデン-1,6-ヘキサメチレンジアミンが好ましい。

[0107] ポリアミン架橋系に好適なフッ素ゴム(A)としては、TFE単位、VdF単位又は式(1)の含フッ素単量体単位を少なくとも含むパーフルオロフ

フッ素ゴム及び非パーフルオロフッ素ゴムのいずれもが使用できるが、特に VdF系ゴム、TFE/P r系ゴムが好ましい。

[0108] ポリアミン系架橋剤の配合量としては、フッ素ゴム (A) 100質量部に対して、0.01~10質量部であることが好ましく、より好ましくは0.2~7質量部である。ポリアミン系架橋剤が、0.01質量部未満であると、フッ素ゴム (A) の架橋が十分に進行しない傾向があり、10質量部を超えると、物性のバランスが低下する傾向がある。

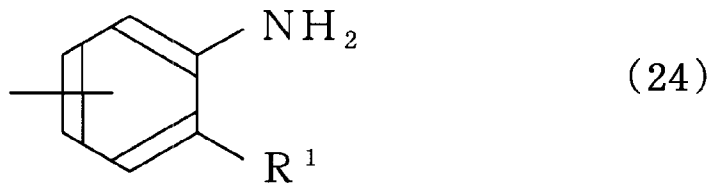
[0109] (オキサゾール架橋系、チアゾール架橋系、イミダゾール架橋系)

オキサゾール架橋系、チアゾール架橋系、イミダゾール架橋系は、圧縮永久歪みが小さく、耐熱性に優れた架橋系である。

[0110] オキサゾール架橋系、チアゾール架橋系、イミダゾール架橋系に用いる架橋剤としては、

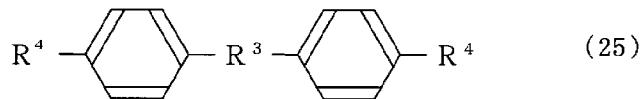
式 (24) :

[化4]

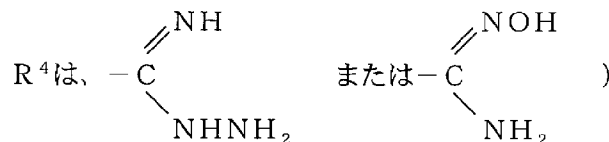


(式中、R¹は同じか又は異なり、-NH₂、-NHR²、-OH又は-SHであり、R²はフッ素原子又は1価の有機基である) で示される架橋性反応基を少なくとも2個含む化合物、式 (25) :

[化5]

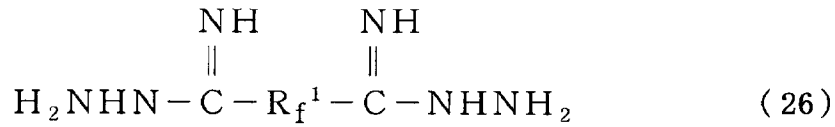


(R³は-SO₂-, -O-, -CO-, 炭素数1~6のアルキレン基、炭素数1~10のパーフルオロアルキレン基または単結合手であり、



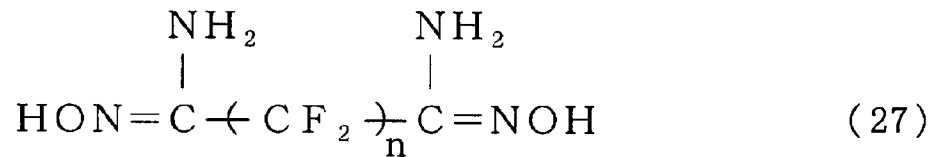
で示される化合物、式（26）：

[化6]



（式中、 R_f^1 は炭素数1～10のパーフルオロアルキレン基）で示される化合物、及び式（27）：

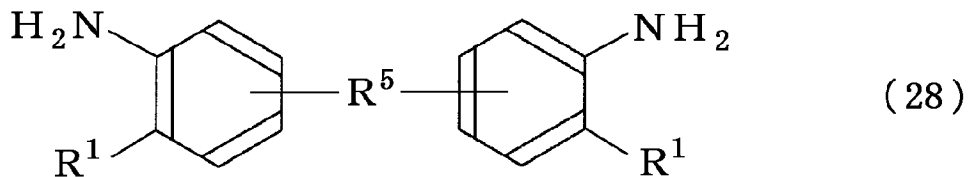
[化7]



（式中、 n は1～10の整数）で示される化合物などが例示できる。

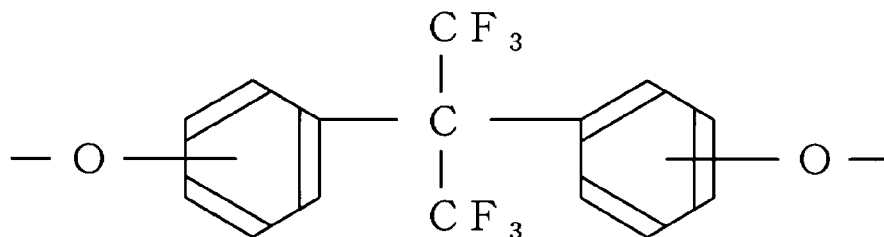
[0111] 具体的な架橋剤としては、式（24）で示される架橋性反応基を2個有する一般式（28）：

[化8]



（式中、 R^1 は前記と同じ、 R^5 は、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、炭素数1～6のアルキレン基、炭素数1～10のパーフルオロアルキレン基、単結合手、又は

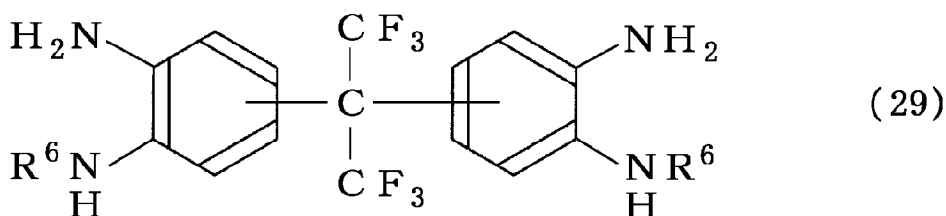
[化9]



で示される基である)で示される化合物や、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(3-アミノ-4-メルカプトフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(3, 4-ジアミノフェニル)ヘキサフルオロプロパンなどのほか、

式(29) :

[化10]



(式中、R⁶は同じか又は異なり、いずれも炭素数1~10のアルキル基；フッ素原子を含有する炭素数1~10のアルキル基；フェニル基；ベンジル基；フッ素原子及び/又は-CF₃で1~5個の水素原子が置換されたフェニル基又はベンジル基である)で示される化合物が挙げられる。

[0112] これらの具体例としては、限定的ではないが、たとえば2, 2-ビス(3, 4-ジアミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス[3-アミノ-4-(N-メチルアミノ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス[3-アミノ-4-(N-エチルアミノ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス[3-アミノ-4-(N-プロピルアミノ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス[3-アミノ-4-(N-フェニルアミノ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス[3-アミノ-4-(N-パーフルオロフェニルアミノ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス[3-アミノ-4-(N-ベンジルアミノ)フェニル]ヘキサフルオロプロパンなどのビスアミノフェノール系架橋剤などが挙げられる。

[0113] 上記の架橋剤の中でも、耐熱性が優れており、架橋反応性が特に良好である点から、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン(OH-AF)、2, 2-ビス[3-アミノ-4-(N-フ

ェニルアミノ) フェニル] ヘキサフルオロプロパン (N p h - A F)、2, 2-ビス (3, 4-ジアミノフェニル) ヘキサフルオロプロパン (T A - A F) が更に好ましい。

[0114] また、これらのオキサゾール架橋系、チアゾール架橋系、イミダゾール架橋系では、架橋速度が大きく改善される点から、架橋助剤 (D) を併用してもよい。

[0115] オキサゾール架橋系、チアゾール架橋系、イミダゾール架橋系に併用する架橋助剤 (D) としては、たとえば (D 1) 40~330℃でアンモニアを発生させる化合物、又は (D 2) 無機窒化物粒子が例示できる。

[0116] (D 1) 40~330℃でアンモニアを発生させる化合物 (アンモニア発生化合物)

アンモニア発生化合物 (D 1) は、架橋反応温度 (40~330℃) で発生したアンモニアが架橋を引き起こすことにより硬化を生じさせるとともに、架橋剤による硬化も促進する。また微量の水と反応して、アンモニアを発生させるものもある。

[0117] アンモニア発生化合物 (D 1) としては、尿素又はその誘導体、若しくは、アンモニウム塩が好ましく挙げられ、尿素又はアンモニウム塩がより好ましい。アンモニウム塩としては有機アンモニウム塩でも無機アンモニウム塩でもよい。

[0118] 尿素の誘導体としては、ビウレア、チオウレア、尿素塩酸塩、ビウレットなどの尿素誘導体も含まれる。

[0119] 有機アンモニウム塩としては、特開平9-111081号公報、国際公開第00/09603号パンフレット、国際公開第98/23675号パンフレットに記載された化合物、たとえばパーフルオロヘキサン酸アンモニウム、パーフルオロオクタン酸アンモニウムなどのポリフルオロカルボン酸のアンモニウム塩；パーフルオロヘキサンスルホン酸アンモニウム、パーフルオロオクタンスルホン酸アンモニウムなどのポリフルオロスルホン酸のアンモニウム塩；パーフルオロヘキサンリン酸アンモニウム、パーフルオロオクタ

ンリン酸アンモニウムなどのポリフルオロアルキル基含有リン酸、ホスホン酸のアンモニウム塩；安息香酸アンモニウム、アジピン酸アンモニウム、フタル酸アンモニウムなどの非フッ素系のカルボン酸又はスルホン酸のアンモニウム塩が例示できる。なかでも、分散性の観点からはフッ素系のカルボン酸、スルホン酸又はリン酸のアンモニウム塩が好ましく、一方、安価な点からは、非フッ素系のカルボン酸、スルホン酸又はリン酸のアンモニウム塩が好ましい。

[0120] 無機アンモニウム塩としては、特開平9-111081号公報に記載された化合物、たとえば硫酸アンモニウム、炭酸アンモニウム、硝酸アンモニウム、リン酸アンモニウムなどが例示でき、なかでも架橋特性を考慮すると、リン酸アンモニウムが好ましい。

[0121] そのほか、アセトアルデヒドアンモニア、ヘキサメチレンテトラミン、ホルムアミジン、ホルムアミジン塩酸塩、ホルムアミジン酢酸塩、*t*-ブチルカルバメート、ベンジルカルバメート、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCONH}_2$ 、フタルアミドなども使用できる。

[0122] これらのアンモニア発生化合物(D1)は、単独でも2種以上併用してもよい。

[0123] (D2) 無機窒化物粒子

無機窒化物粒子(D2)としては、特に限定されるものではないが、窒化ケイ素(Si_3N_4)、窒化リチウム、窒化チタン、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、窒化バナジウム、窒化ジルコニウムなどが挙げられる。これらの中でも、ナノサイズの微粒子が供給可能であることから、窒化ケイ素粒子であることが好ましい。また、これらの窒化物粒子は2種以上混合使用してもよい。

[0124] 無機窒化物粒子(D2)の粒径としては、特に限定されるものではないが、1000nm以下であることが好ましく、300nm以下であることがより好ましく、100nm以下であることが更に好ましい。下限値は特に限定されない。

[0125] また、これらの無機窒化物粒子（D 2）は、アンモニア発生化合物（D 1）を併用してもよい。

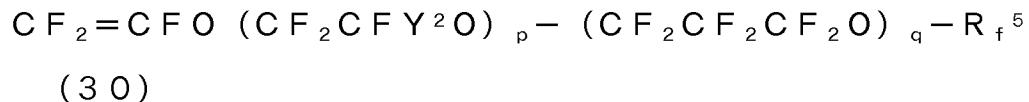
[0126] これらのオキサゾール架橋系、チアゾール架橋系、イミダゾール架橋系は、つぎの特定の架橋性基を有するV d F系ゴム、及び特定の架橋性基を有するTFE／Pr系ゴムが対象となる。

[0127] （特定の架橋性基を有するV d F系ゴム）

特定のV d F系ゴムは、V d Fと、TFE、HFP及びフルオロ（ビニルエーテル）よりなる群から選ばれる少なくとも1種のフルオロオレフィンと、シアノ基、カルボキシル基又はアルコキシカルボニル基を含有する単量体との共重合体であるV d F系ゴムである。上記フルオロオレフィンとしては、パーフルオロオレフィンが好ましい。

[0128] ただし、V d Fの共重合割合は20モル%を超えていることが、低温での脆弱性を改善するために重要である。

[0129] フルオロ（ビニルエーテル）としては、一般式（30）：



（式中Y²は、フッ素原子又は-CF₃を表し、R_f⁵は、炭素数1～5のパーフルオロアルキル基を表す。pは、0～5の整数を表し、qは、0～5の整数を表す。）

又は、一般式（31）：



（式中、XはF又はH；Rは炭素数1～6の直鎖状もしくは分岐状のフルオロアルキル基、炭素数5～6の環状のフルオロアルキル基、又はフルオロオキシアルキル基。ただし、H、Cl、Br、Iから選択される1～2個の原子を含んでもよい）で表されるものを1種又は2種以上を組み合わせることができる。

[0130] 一般式（30）又は一般式（31）で示されるものの中でも、PAVEが好ましく、パーフルオロ（メチルビニルエーテル）、パーフルオロ（プロピ

ルビニルエーテル)がより好ましく、特にパーフルオロ(メチルビニルエーテル)が好ましい。

- [0131] これらはそれぞれ単独で、又は任意に組み合わせて用いることができる。
- [0132] V d Fと特定のフルオロオレフィンとの共重合割合は、V d Fが20モル%を超えていればよいが、なかでもV d F 45~85モル%と、特定のフルオロオレフィン55~15モル%とからなるV d F系ゴムが好ましく、更にはV d F 50~80モル%と特定のフルオロオレフィン50~20モル%とからなるV d F系ゴムが好ましい。
- [0133] V d Fと特定のフルオロオレフィンとの具体的な組合せとしては、具体的には、V d F/HFP共重合体、V d F/HFP/TFE共重合体、V d F/PAVE共重合体、V d F/TFE/PAVE共重合体、V d F/HFP/PAVE共重合体、V d F/HFP/TFE/PAVE共重合体が好ましい。
- [0134] V d F/HFP共重合体は、V d F/HFPの組成が、45~85/55~15モル%であることが好ましく、より好ましくは、50~80/50~20モル%であり、更に好ましくは、60~80/40~20モル%である。
- [0135] V d F/TFE/HFP共重合体は、V d F/TFE/HFPの組成が、40~80/10~35/10~35モル%のものが好ましい。
- [0136] V d F/PAVE共重合体としては、V d F/PAVEの組成が、65~90/35~10モル%のものが好ましい。
- [0137] V d F/TFE/PAVE共重合体としては、V d F/TFE/PAVEの組成が、40~80/3~40/15~35モル%のものが好ましい。
- [0138] V d F/HFP/PAVE共重合体としては、V d F/HFP/PAVEの組成が、65~90/3~25/3~25モル%のものが好ましい。
- [0139] V d F/HFP/TFE/PAVE共重合体としては、V d F/HFP/TFE/PAVEの組成が、40~90/0~25/0~40/3~35のものが好ましく、40~80/3~25/3~40/3~25モル%のものが

より好ましい。

[0140] シアノ基、カルボキシル基又はアルコキシカルボニル基を含有する単量体は、良好な架橋特性及び耐熱性の観点から、VdFと特定のフルオロオレフィンの合計量に対して、0.1～5モル%であることが好ましく、0.3～3モル%であることがより好ましい。

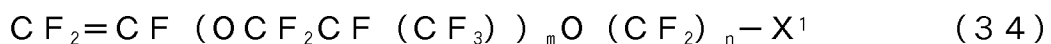
[0141] シアノ基又はカルボキシル基、又はアルコキシカルボニル基を含有する単量体としては、たとえば、式(32)～(35)：



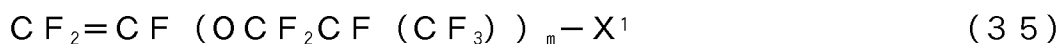
(式中、Y¹は水素原子又はフッ素原子、nは1～8の整数である)



(式中、R_f⁶は-(OCF₂)_n-、-(OCF(CF₃))_n-であり、nは0～5の整数である)



(式中、mは0～5の整数、nは1～8の整数である)



(式中、mは1～5の整数)

(式(32)～(35)中、X¹は、シアノ基(-CN基)、カルボキシル基(-COOH基)、又はアルコキシカルボニル基(-COOR基、Rは炭素数1～10のフッ素原子を含んでもよいアルキル基))で表される単量体などが挙げられ、これらをそれぞれ単独で、又は任意に組み合わせて用いることができる。

[0142] これらの特定の架橋性基を有するVdF系ゴムは、常法により製造することができる。

[0143] また、これらの架橋性基の導入方法としては、国際公開第00/05959号パンフレットに記載の方法も用いることができる。

[0144] また、特定の架橋性基を有するVdF系ゴムは、加工性が良好な点から、ムーニー粘度(ML₁₊₁₀(121℃))が5～140、更には5～120、特に5～100であるものが好ましい。

[0145] (特定の架橋性基を有するTFE/Pr系ゴム)

特定の架橋性基を有するTFE/Pr系ゴムは、TFE単位40~70モル%とPr単位30~60モル%とシアノ基、カルボキシル基又はアルコキシカルボニル基を有する単量体単位を有する非パーフルオロゴムである。

[0146] また、必要に応じてVdF単位0~15モル%及び/又はPAVE単位0~15モル%を含んでいてもよい。

[0147] TFE単位は40~70モル%、好ましくは50~65モル%であり、Prとこの範囲においてエラストマー性が得られる。

[0148] Pr単位は30~60モル%、好ましくは35~50モル%であり、TFEとこの範囲においてエラストマー性が得られる。

[0149] シアノ基、カルボキシル基又はアルコキシカルボニル基を有する単量体としては、特定の架橋性基を有するVdF系ゴムで説明した単量体が好ましいものも含めて、特定の架橋性基を有するTFE/Pr系ゴムにも使用できる。

[0150] 任意の単位であるVdF単位又はPAVE単位は15モル%まで、更には10モル%までであり、これを超えると前者は耐アミン性、後者は高コストの点で好ましくない。

[0151] また特定の架橋性基を有するTFE/Pr系ゴムは、通常、ムーニー粘度($ML_{1+10}(121^\circ C)$)が5~100である。ムーニー粘度が5を下回ると架橋性が低下して架橋ゴムとしての十分な物理特性が出なくなり、100を超えると流動性が低下し、成型加工性が悪くなる傾向にある。好ましいムーニー粘度($ML_{1+10}(121^\circ C)$)は、10~80である。

[0152] 特定の架橋性基を有するTFE/Pr系ゴムは、通常、通常の乳化重合法でも製造できるが、TFEとPrの重合速度は比較的遅いため、たとえば2段重合法(シード重合法)で製造するときは、効率よく製造できる。

[0153] これらのオキサゾール系、チアゾール系、イミダゾール系架橋剤の添加量は、上記特定のフッ素ゴム100質量部に対して、0.1~20質量部であることが好ましく、0.5~10質量部であることがより好ましい。架橋剤

が、0.1質量部未満であると、実用上十分な機械的強度、耐熱性、耐薬品性が得られない傾向があり、20質量部を超えると、架橋に長時間がかかるうえ、架橋物が硬くなり柔軟性がなくなる傾向がある。

[0154] これらのオキサゾール架橋系、チアゾール架橋系、イミダゾール架橋系で架橋助剤(D)を併用する場合、架橋助剤(D)の添加量は、通常、上記特定のフッ素ゴム100質量部に対して、0.01~10質量部であり、0.02~5質量部であることが好ましく、0.05~3質量部であることがより好ましい。

[0155] (トリアジン架橋系)

トリアジン架橋系は、圧縮永久歪みが小さく、耐熱性に優れた架橋系である。トリアジン架橋系では、架橋反応を開始する架橋助剤(D)のみを用いる。

[0156] トリアジン架橋系に用いる架橋助剤(D)としては、たとえば上記オキサゾール架橋系、チアゾール架橋系及びイミダゾール架橋系において架橋剤と併用可能な架橋助剤である(D1)40~330℃でアンモニアを発生させる化合物、又は(D2)無機窒化物粒子が例示できる。

[0157] トリアジン架橋系は、上記オキサゾール架橋系、チアゾール架橋系、イミダゾール架橋系が対象とする特定の架橋性基を有するフッ素ゴムのうち、架橋性基の少なくとも1つがシアノ基であるフッ素ゴムが好ましい。

[0158] アンモニア発生化合物(D1)の添加量は発生するアンモニアの量により適宜選択すればよいが、通常、上記シアノ基含有フッ素ゴム100質量部に対して、0.05~10質量部であり、0.1~5質量部であることが好ましく、0.2~3質量部であることがより好ましい。アンモニア発生化合物が、少なすぎると架橋密度が低くなるため、実用上、十分な耐熱性、耐薬品性を発現しない傾向があり、多くなりすぎると、スコーチの懸念があり保存安定性が悪くなるという傾向がある。

[0159] 無機窒化物粒子(D2)の添加量は、通常、上記シアノ基含有フッ素ゴム100質量部に対して、0.1~20質量部であり、0.2~5質量部であ

ることが好ましく、0.2～1質量部であることがより好ましい。無機窒化物粒子(D2)が、0.1質量部未満であると架橋密度が低くなるため、実用上、十分な耐熱性、耐薬品性を発現しない傾向があり、20質量部を超えると、スコーチの懸念があり保存安定性が悪くなるという傾向がある。

[0160] 本発明においては、架橋系として過酸化物架橋系、ポリオール架橋系、オキサゾール架橋系、チアゾール架橋系、イミダゾール架橋系、又はトリアジン架橋系が好ましく、それぞれの架橋系に適した架橋剤(C)又は架橋助剤(D)を用いることが好ましい。なかでも、過酸化物架橋系、オキサゾール架橋系、チアゾール架橋系及びイミダゾール架橋系の架橋剤、又はトリアジン架橋系の架橋助剤を用いることがより好ましい。

[0161] 本発明の防振ゴム用フッ素ゴム組成物には、必要に応じて通常のゴム配合物、たとえば充填材、加工助剤、可塑剤、着色剤、粘着付与剤、接着助剤、受酸剤、顔料、難燃剤、滑剤、光安定剤、耐候安定剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、離型剤、発泡剤、香料、オイル、柔軟化剤のほか、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアミド、ポリエステル、ポリウレタンなどの他の重合体などを本発明の効果を損なわない範囲で配合してもよい。

[0162] 充填材としては、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化チタン、酸化アルミニウムなどの金属酸化物；水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化カルシウムなどの金属水酸化物；炭酸マグネシウム、炭酸アルミニウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウムなどの炭酸塩；ケイ酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸アルミニウムなどのケイ酸塩；硫酸アルミニウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウムなどの硫酸塩；合成ハイドロタルサイト、二硫化モリブデン、硫化鉄、硫化銅などの金属硫化物；ケイ藻土、アスベスト、リトポン（硫化亜鉛／硫化バリウム）、グラファイト、フッ化カーボン、フッ化カルシウム、コークス、石英微粉末、タルク、雲母粉末、ワラストナイト、炭素繊維、アラミド繊維、各種ウイスキー、ガラス繊維、有機補強剤、有機充填材、ポリテトラフルオロエチレン、マイカ、シリカ、セライト、クレーなどが例示できる。また、受酸剤として、酸化

カルシウム、酸化マグネシウム、酸化鉛、酸化亜鉛、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化アルミニウム、ハイドロタルサイトなどが挙げられ、これらの単独又は2種以上を適宜配合してもよい。これらは、先述した混練方法で、どの工程で添加するかは任意であるが、密閉式混練機やロール練り機でフッ素ゴム（A）とカーボンブラック（B）を混練する際に添加するのが好ましい。

[0163] 加工助剤としては、ステアリン酸、オレイン酸、パルミチン酸、ラウリン酸などの高級脂肪酸；ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸亜鉛などの高級脂肪酸塩；ステアリン酸アミド、オレイン酸アミドなどの高級脂肪酸アミド；オレイン酸エチルなどの高級脂肪酸エステル；カルナバワックス、セレシンワックスなどの石油系ワックス；エチレングリコール、グリセリン、ジエチレングリコールなどのポリグリコール；ワセリン、パラフィンなどの脂肪族炭化水素；シリコーン系オイル、シリコーン系ポリマー、低分子量ポリエチレン、フタル酸エステル類、リン酸エステル類、ロジン、（ハロゲン化）ジアルキルアミン、界面活性剤、スルホン化合物、フッ素系助剤、有機アミン化合物などが例示できる。

[0164] なかでも有機アミン化合物や受酸剤は、フッ素ゴム（A）とカーボンブラック（B）を密閉式混練機やロール練り機で混練する際に共存させることにより、補強性が向上する点から好ましい配合剤である。混練温度は、混練温度の最高温度 T_m が 80°C ～ 220°C となるように行うことが好ましい。

[0165] 有機アミン化合物としては、 $R^1\text{NH}_2$ で示される1級アミン、 $R^1R^2\text{NH}$ で示される2級アミン、 $R^1R^2R^3\text{N}$ で示される3級アミンが好ましく挙げられる。 R^1 、 R^2 、 R^3 は同じか又は異なり、いずれも炭素数1～50のアルキル基が好ましく、アルキル基は官能基としてベンゼン環を含んでいてもよいし、二重結合、共役二重結合を含んでいてもよい。尚、アルキル基は直鎖型であってもよいし、分岐型でもあってもよい。

[0166] 1級アミンとしては、たとえばココナッツアミン、オクチルアミン、ラウリルアミン、ステアリルアミン、オレイルアミン、牛脂アミン、17-フェ

ニルーヘプタデシルアミン、オクタデカ-7, 11-ジエニルアミン、オクタデカ-7, 9-ジエニルアミン、オクタデック-9-エニルアミン、7-メチルーオクタデック-7-エニルアミンなどが挙げられ、2級アミンとしては、たとえばジステアリルアミンなどが、3級アミンとしては、たとえばジメチルオクチルアミン、ジメチルデシルアミン、ジメチルラウリルアミン、ジメチルミリスチルアミン、ジメチルパルミチルアミン、ジメチルステアリルアミン、ジメチルベヘニルアミンなどが挙げられる。なかでも炭素数が20個程度のアミン、特に1級アミンが入手の容易性や補強性が增大する点から好ましい。

[0167] 有機アミン化合物の配合量は、フッ素ゴム(A)100質量部に対して0.01~5質量部が好ましい。有機アミン化合物が多くなりすぎると混練しにくくなる傾向にあり、また、少なくなりすぎると補強性が低下する傾向にある。更に好ましい配合量は、補強性の観点から、フッ素ゴム(A)100質量部に対して0.1質量部以上であり、補強性の観点と混練しやすさの観点から4質量部以下である。

[0168] 受酸剤としては、先述したもののうち、たとえば、水酸化カルシウムなどの金属水酸化物；酸化マグネシウム、酸化亜鉛などの金属酸化物、ハイドロタルサイトなどが、補強性の観点から好ましく、特に酸化亜鉛が好ましい。

[0169] 受酸剤の配合量は、フッ素ゴム(A)100質量部に対して0.01~10質量部が好ましい。受酸剤が多くなりすぎると物性が低下する傾向にあり、また、少なくなりすぎると補強性が低下する傾向にある。更に好ましい配合量は、補強性の観点から、フッ素ゴム(A)100質量部に対して0.1質量部以上であり、物性の観点と混練しやすさの観点から8質量部以下が好ましく、5質量部以下がより好ましい。

[0170] 粘着付与剤としては、たとえばクマロン樹脂、クマロン・インデン樹脂、クマロン・インデン・スチレン樹脂、ナフテン系油、フェノール樹脂、ロジン、ロジンエステル、水素添加ロジン誘導体、テルペン樹脂、変性テルペン樹脂、テルペン・フェノール系樹脂、水添テルペン樹脂、 α -ピネン樹脂、

アルキルフェノール・アセチレン系樹脂、アルキルフェノール・ホルムアルデヒド系樹脂、スチレン樹脂、C5系石油樹脂、C9系石油樹脂、脂環族系石油樹脂、C5/C9共重合系石油樹脂、キシレン-ホルムアルデヒド系樹脂、多官能メタクリレート、多官能アクリレート、金属酸化物（たとえば酸化マグネシウムなど）、金属水酸化物などが例示でき、配合量はフッ素ゴム（A）100質量部に対して1～20質量部が好ましい。これら粘着付与剤は、単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0171] 本発明の防振ゴムは、本発明のフッ素ゴム組成物を架橋して得られる架橋フッ素ゴム層を有するものである。

[0172] 本発明のフッ素ゴム組成物の架橋及び成形法は、適宜選択すればよいが、一般のゴム用成形機を用いて架橋及び成形することにより得られる。ゴム用成形機としては圧縮プレス、注入成形機、射出成形機などを用いることができ、ロールや混練機、押出機、予備成形機などを用いて所定の形状に予備成形したゴム組成物を、加熱することにより架橋を行う。また、架橋物の使用目的によって二次架橋が必要な場合は、更にオープン架橋を施してもよい。

[0173] 得られた架橋フッ素ゴム層は、動的粘弾性試験（測定モード：引張、チャック間距離：20mm、測定温度：160℃、引張歪み：1%、初期加重：157cN、周波数：10Hz）において、損失弾性率 E'' が、400kPa以上6000kPa以下である。

[0174] 損失弾性率 E'' が上記範囲であるとき、常態物性及び高温時の機械物性に特に優れたものとなる。下限としては好ましくは420kPaであり、より好ましくは430kPaである。上限としては、好ましくは5900kPa、より好ましくは5800kPaである。

[0175] また、架橋フッ素ゴム層は、動的粘弾性試験（測定モード：引張、チャック間距離：20mm、測定温度：160℃、引張歪み：1%、初期加重：157cN、周波数：10Hz）において、貯蔵弾性率 E' が、1500kPa以上20000kPa以下であることが、高温時の機械物性の向上の点から更に好ましい。下限としては、好ましくは1600kPa、より好ましく

は1800kPaであり、上限としては、好ましくは19000kPa、より好ましくは18000kPaである。

[0176] また、架橋フッ素ゴム層は、高温環境下での使用などに適したものとなることから、160℃において、140～700%の引張破断伸びを有していることが好ましい。160℃における引張破断伸びは、150～700%がより好ましく、180%以上が更に好ましく、200%以上が特に好ましく、また650%以下が更に好ましく、600%以下が特に好ましい。

[0177] また、架橋フッ素ゴム層は、160℃において、3～20MPa、更には3.5MPa以上、特に4MPa以上、また17MPa以下、特に15MPa以下の引張破断強度を有していることが、高温環境下での使用などに適したものとなることから好ましい。破断時引張強度及び引張破断伸びは、JIS-K6251に準じて、6号ダンベルを用いて測定する。

[0178] また、架橋フッ素ゴム層は、160℃において、3～30kN/m、更には4kN/m以上、特に5kN/m以上、また29kN/m以下、特に28kN/m以下の引裂き強度を有していることが、高温環境下での使用などに適したものとなることから好ましい。

[0179] また、架橋フッ素ゴム層は、高温環境下での使用などに適したものとなることから、200℃において、110～700%の引張破断伸びを有していることが好ましい。200℃における引張破断伸びは、120～700%がより好ましく、150%以上が更に好ましく、200%以上が特に好ましく、また650%以下が更に好ましく、600%以下が特に好ましい。

[0180] また、架橋フッ素ゴム層は、200℃において、2～20MPa、更には2.2MPa以上、特に2.5MPa以上、また17MPa以下、特に15MPa以下の引張破断強度を有していることが、高温環境下での使用などに適したものとなることから好ましい。

[0181] また、架橋フッ素ゴム層は、200℃において、3～30kN/m、更には4kN/m以上、特に5kN/m以上、また29kN/m以下、特に28kN/m以下の引裂き強度を有していることが、高温環境下での使用などに

適したものとなることから好ましい。

[0182] また、架橋フッ素ゴム層は、高温環境下での使用などに適したものとなることから、230℃において、80～700%の引張破断伸びを有していることが好ましい。230℃における引張破断伸びは、100～700%がより好ましく、更には120%以上が更に好ましく、130%以上が特に好ましく、また650%以下が更に好ましく、600%以下が特に好ましい。

[0183] また、架橋フッ素ゴム層は、230℃において、1～20MPa、更には1.2MPa以上、特に1.5MPa以上、また17MPa以下、特に15MPa以下の引張破断強度を有していることが、高温環境下での使用などに適したものとなることから好ましい。

[0184] また、架橋フッ素ゴム層は、230℃において、3～30kN/m、更には4kN/m以上、特に5kN/m以上、また29kN/m以下、特に28kN/m以下の引裂き強度を有していることが、高温環境下での使用などに適したものとなることから好ましい。

[0185] 本発明の防振ゴムは、単層構造であってもよいし、多層構造であってもよい。本発明の防振ゴムは、単層又は多層構造のゴム層として、上記フッ素ゴム組成物を架橋して得られる架橋フッ素ゴム層を用いることにより、これらの要求特性を高い水準で満たすものであり、優れた特性を有する自動車用防振ゴムを提供することができる。

[0186] 多層構造である場合、本発明の防振ゴムは、上記架橋フッ素ゴム層及び他の材料からなる層からなるものであってもよい。多層構造の防振ゴムにおいて、他の材料からなる層としては、他のゴムからなる層や熱可塑性樹脂からなる層、各種繊維補強層、金属箔層などが挙げられる。

[0187] 他のゴムとしては、耐薬品性や柔軟性が特に要求される場合は、アクリロニトリルブタジエンゴム又はその水素添加ゴム、アクリロニトリルブタジエンゴムとポリ塩化ビニルとのブレンドゴム、フッ素ゴム、エピクロロヒドリンゴム、EPDM及びアクリルゴムからなる群より選ばれる少なくとも1種からなるゴムが好ましく、アクリロニトリルブタジエンゴム又はその

水素添加ゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴムとポリ塩化ビニルとのブレンドゴム、フッ素ゴム、エピクロロヒドリンゴムからなる群より選ばれる少なくとも1種のゴムからなることがより好ましい。

[0188] また、熱可塑性樹脂としては、フッ素樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリフェニレンスルフィド系樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1種からなる熱可塑性樹脂が好ましく、フッ素樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリフェニレンスルフィド系樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1種からなる熱可塑性樹脂がより好ましい。

[0189] また、多層構造の防振ゴムを作製する場合、必要に応じて表面処理を行ってもよい。この表面処理としては、接着を可能とする処理方法であれば、その種類は特に制限されるものではなく、例えばプラズマ放電処理やコロナ放電処理等の放電処理、湿式法の金属ナトリウム/ナフタレン液処理などが挙げられる。また、表面処理としてプライマー処理も好適である。プライマー処理は常法に準じて行うことができる。プライマー処理を施す場合、表面処理を行っていないフッ素ゴムの表面を処理することもできるが、プラズマ放電処理、コロナ放電処理、金属ナトリウム/ナフタレン液処理などを予め施したうえで、更にプライマー処理すると、より効果的である。

[0190] 本発明の防振ゴムは、以下に示す分野で好適に用いることができる。

[0191] 産業用防振パッド、防振マット、鉄道用スラブマット、パッド類、自動車用防振ゴムに用いることができる。自動車用防振ゴムとしては、エンジンマウント用、モーターマウント用、メンバマウント用、ストラットマウント用、ブッシュ用、ダンパー用、マフラーハンガー用、センターベアリング用などの防振ゴムが挙げられる。

実施例

[0192] つぎに本発明を実施例をあげて説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

[0193] 本発明で採用した各種の物性の測定方法は、以下のとおりである。

[0194] (1) 動的粘弾性試験1 (損失弾性率 E'' 及び貯蔵弾性率 E')

(測定装置)

アイティー計測制御(株)製の動的粘弾性測定装置 DVA-220

(測定条件)

試験片: 幅3mm×厚さ2mmサイズの長方体の架橋済みゴム

測定モード: 引張

チャック間距離: 20mm

測定温度: 160℃

初期加重: 157cN

周波数: 10Hz

にて、歪み分散を測定し、引張歪み1%の損失弾性率 E'' 及び貯蔵弾性率 E' を算出する。

[0195] (2) 動的粘弾性試験2 (せん断弾性率 G')

(測定装置)

アルファテクノロジー社製ラバープロセスアナライザ(型式: RPA2000)

(測定条件)

100℃、1Hzにて歪み分散を測定し、せん断弾性率 G' を求める。このとき、動的歪みを1%、100%として各々 G' を求め、 $\delta G'$ (G' (1%) - G' (100%)) を算出する。

[0196] (3) 破断時引張強度及び引張破断伸び

オリエンテック社製のRTA-1T、(株)島津製作所製のAG-1を用いて、JIS-K6251に準じて、6号ダンベルを用いて引張強さ、引張破断伸びを測定する。測定温度は、25℃、160℃、200℃及び230℃とする。

[0197] (4) 動倍率及び減衰特性

アイティー計測制御(株)製の動的粘弾性測定装置DVA-220を用い

て、各温度（30、50、70、90、110、130、150、170、190℃）における周波数110Hz、歪み0.1%のときの貯蔵弾性率 E' （110Hz*0.1%）、及び周波数10Hz、歪み1%のときの貯蔵弾性率 E' （10Hz*1%）をそれぞれ測定する。そして、 E' （110Hz*0.1%）/ E' （10Hz*1%）を動倍率として求める。

[0198] また、各温度（30、50、70、90、110、130、150、170、190℃）における周波数10Hz、歪み1%における減衰特性（ $\tan \delta$ ）を測定する。

[0199] （5）ムーニー粘度（ ML_{1+10} （100℃））

ムーニー粘度は、ASTM-D1646及びJIS K6300に準拠して測定した。測定温度は100℃である。

[0200] 実施例及び比較例では、つぎのフッ素ゴム、カーボンブラック、架橋剤及び架橋促進剤を使用した。

[0201] （フッ素ゴム）

A1：82Lのステンレススチール製のオートクレーブに純水44L、 $C_2H_2=CFCF_2OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)COONH_4$ の50%水溶液を8.8g、 $F(CF_2)_3COONH_4$ の50%水溶液176gを仕込み、系内を窒素ガスで十分に置換した。230rpmで攪拌しながら80℃に昇温した後、初期槽内モノマー組成をVdF/HFP=50/50モル%、1.52MPaとなるようにモノマーを圧入した。ついでAPS1.0gを220mlの純水に溶解した重合開始剤溶液を窒素ガスで圧入し、反応を開始した。重合の進行に伴い内圧が1.42MPaに低下した時点で追加モノマーであるVdF/HFP=78/22モル%の混合モノマーを内圧が1.52MPaとなるまで圧入した。このとき、ジヨウ素化合物I（ $(CF_2)_4$ I）の73gを圧入した。昇圧、降圧を繰り返しつつ、3時間ごとにAPSの1.0g/純水220ml水溶液を窒素ガスで圧入して、重合反応を続けた。混合モノマーを14000g追加した時点で、未反応モノマーを放出し、オートクレーブを冷却して、固形分濃度23.1質量%のフッ素ゴムのデ

ィスパーションを得た。このフッ素ゴムをNMR分析により共重合組成を調べたところ、VdF/HFP=78/22（モル%）であり、ムーニー粘度（ML₁₊₁₀（100℃））は55であった。このフッ素ゴムをフッ素ゴムA1とする。

[0202] A2：初期槽内モノマーをVdF/TFE/HFP=19/11/70モル%に、追加モノマーをVdF/TFE/HFP=51/20/29モル%に、ジヨウ素化合物I（CF₂）₄Iを45gに変更したほかは、フッ素ゴムA1の製造方法と同様に重合して、固形分濃度22.8質量%のディスパーションを得た。このフッ素ゴムの共重合組成はVdF/TFE/HFP=52/22/26（モル%）であり、ムーニー粘度（ML₁₊₁₀（100℃））は74であった。このフッ素ゴムをフッ素ゴムA2とする。

[0203] A3：初期槽内モノマーをVdF/TFE/HFP=19/11/70モル%に、追加モノマーをVdF/TFE/HFP=51/20/29モル%に、ジヨウ素化合物I（CF₂）₄Iを37gに変更したほかは、フッ素ゴムA1の製造方法と同様に重合して、固形分濃度22.5質量%のディスパーションを得た。このフッ素ゴムの共重合組成はVdF/TFE/HFP=50/20/30（モル%）であり、ムーニー粘度（ML₁₊₁₀（100℃））は88であった。このフッ素ゴムをフッ素ゴムA3とする。

[0204] A4：初期槽内モノマーをVdF/TFE/HFP=19/11/70モル%に、追加モノマーをVdF/TFE/HFP=51/20/29モル%に、ジヨウ素化合物I（CF₂）₄Iを45gに変更し、また、混合モノマーを630g追加した時点でICH₂CF₂CF₂OCF=CF₂を74g追加したほかは、フッ素ゴムA1の製造方法と同様に重合して、固形分濃度23.2質量%のディスパーションを得た。このフッ素ゴムの共重合組成はVdF/TFE/HFP=52/22/26（モル%）であり、ムーニー粘度（ML₁₊₁₀（100℃））は75であった。このフッ素ゴムをフッ素ゴムA4とする。

[0205]（カーボンブラック）

B1：HAF（N₂SA=79m²/g、DBP吸油量=101ml/10

- 0 g)。東海カーボン（株）製の「シート3」（商品名）
- [0206] B2 : MT ($N_2SA = 8 m^2 / g$ 、DBP吸油量 = 43 ml / 100 g)
。Can carb社製の「Thermax N990」（商品名）
- [0207] B3 : FEF ($N_2SA = 42 m^2 / g$ 、DBP吸油量 = 115 ml / 100 g)。東海カーボン（株）製の「シートSO」（商品名）
- [0208] B4 : ISAF ($N_2SA = 119 m^2 / g$ 、DBP吸油量 = 114 ml / 100 g)。東海カーボン（株）製の「シート6」（商品名）
- [0209] (架橋剤)
2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (t-ブチルパーオキシ) ヘキサン。日油（株）製の「パーヘキサ25B」（商品名）
- [0210] (架橋促進剤)
トリアリルイソシアヌレート (TAIC)。日本化成（株）製の「タイク」 (商品名)
- [0211] (加工助剤)
ステアリルアミン (ファーミン86T) (花王 (株) 製)
- [0212] (受酸剤)
酸化亜鉛 (一種) (堺化学工業 (株) 製)
- [0213] 実施例1
混練機 (トーション (株) 製のTD35 100MB、ローター直径 : 30 cm、チップクリアランス : 0.1 cm) を用いて、フロントローター回転数 : 29 rpm、バックローター回転数 : 24 rpmの混練条件で、フッ素ゴムA1の100質量部にカーボンブラックB1を30質量部を混練し、フッ素ゴムプレコンパウンドを調製した。なお、排出された混練物の最高温度は170°Cであった。
- [0214] 続いて、8インチオープンロール (関西ロール (株) 製) により、フロントロール回転数21 rpm、バックロール回転数19 rpm、ロール間隙0.1 cmの混練条件で、フッ素ゴムプレコンパウンドに架橋剤を1質量部、架橋促進剤 (TAIC) を1.5質量部、酸化亜鉛1質量部を30分間かけ

て混練し、フッ素ゴムフルコンパウンドを調製した。なお、排出された混練物の最高温度は71℃であった。

[0215] 次に、得られたフッ素ゴムフルコンパウンドに動的粘弾性試験2を実施し、 $\delta G'$ を求めた。結果を表1に示す。

[0216] また、このフッ素ゴムフルコンパウンドを160℃で30分間プレスして架橋を行い、厚さ2mmのシート状試験片を作製した。得られた架橋後のシートを用いて、引張破断伸び、引張強度、を測定した。結果を表1に示す。

[0217] 更に、得られた架橋フッ素ゴムに動的粘弾性試験1を実施し、損失弾性率 E'' 及び貯蔵弾性率 E' を求めた。結果を表1に示す。

[0218] 実施例2～3

8インチオープンロール（関西ロール（株）製）により、フロントロール回転数21rpm、バックロール回転数19rpm、ロール間隙0.1cmの条件で、フッ素ゴムA1の100質量部に表1に示す量のカーボンブラックB1～B2、架橋剤、架橋促進剤（TAIC）、酸化亜鉛を30分間かけて混練し、フッ素ゴムフルコンパウンドを調製した。なお、排出された混練物の最高温度は70℃であった。

[0219] 得られたフッ素ゴムフルコンパウンドについて、動的粘弾性試験2を実施し、 $\delta G'$ を求めた。結果を表1に示す。

[0220] 次に、得られたフッ素ゴムフルコンパウンドを160℃で30分間プレスして架橋を行い、厚さ2mmのシート状試験片を作製した。得られた架橋後のシートを用いて、破断時引張強度及び引張破断伸びを測定した。結果を表1に示す。

[0221] 更に、得られた架橋フッ素ゴムに動的粘弾性試験1を実施し、損失弾性率 E'' 及び貯蔵弾性率 E' を求めた。結果を表1に示す。

[0222] 実施例4

混練機（（株）モリヤマ製のMixLabo0.5L、ローター直径：6.6cm、チップクリアランス：0.05cm）を用いて、フロントローター回転数：60rpm、バックローター回転数：50rpmの混練条件で、

フッ素ゴム（A1）100質量部にカーボンブラック（B3）20質量部、ステアリルアミン0.5質量部、酸化亜鉛1.0質量部を混練し、フッ素ゴムプレコンパウンドを調製した。なお、排出された混練物の最高温度は175℃であった。

[0223] 得られたフッ素ゴムプレコンパウンド121.5質量部に、8インチオープンロール（関西ロール（株）製）を用いて、フロントロール回転数21rpm、バックロール回転数19rpm、ロール間隙0.1cmの混練条件で、架橋剤質量部0.75質量部、架橋促進剤（TAIC）を0.5質量部、ステアリルアミン0.5質量部を30分間かけて混練し、フッ素ゴムフルコンパウンドを調製した。なお、排出された混練物の最高温度は71℃であった。

[0224] 次に、得られたフッ素ゴムフルコンパウンドに動的粘弾性試験2を実施し、 $\delta G'$ を求めた。結果を表1に示す。

[0225] また、このフッ素ゴムフルコンパウンドを170℃で30分間プレスして架橋を行い、厚さ2mmのシート状試験片を作製した。得られた架橋後のシートを用いて、引張破断伸び、引張強度、を測定した。結果を表1に示す。

[0226] 更に、得られた架橋フッ素ゴムに動的粘弾性試験1を実施し、損失弾性率 E'' 及び貯蔵弾性率 E' を求めた。結果を表1に示す。

[0227] 実施例5

カーボンブラックを（B4）に変更した以外は実施例4と同じ条件でフッ素ゴムプレコンパウンドを調製した。なお、排出された混練物の最高温度は168℃であった。また、架橋促進剤（TAIC）を4質量部に変更した以外は実施例4と同じ条件でフッ素ゴムフルコンパウンドを調製した。なお、排出された混練物の最高温度は73℃であった。また、実施例4と同様にし、このフッ素ゴムフルコンパウンドからシート状試験片を作製した。得られた架橋後のシートを用いて、引張破断伸び、引張強度、を測定した。結果を表1に示す。

[0228] 実施例6

混練機（（株）モリヤマ製のMix Labo 0.5 L、ローター直径：6.6 cm、チップクリアランス：0.05 cm）においてフロントローター回転数：120 rpm、バックローター回転数：107 rpmに変更した以外は実施例5と同じ条件でフッ素ゴムプレコンパウンドを調製した。なお、排出された混練物の最高温度は175℃であった。また、架橋促進剤（T A I C）を0.5質量部に変更した以外は実施例5と同じ条件でフッ素ゴムフルコンパウンドを調製した。なお、排出された混練物の最高温度は72℃であった。また、実施例4と同様にして、このフッ素ゴムフルコンパウンドからシート状試験片を作製した。得られた架橋後のシートを用いて、引張破断伸び、引張強度、を測定した。結果を表1に示す。

[0229] 実施例7

フッ素ゴムを（A4）、カーボンブラックを（B4）に変更した以外は実施例4と同じ条件でフッ素ゴムプレコンパウンドを調製した。なお、排出された混練物の最高温度は170℃であった。また、実施例4と同じ条件でフッ素ゴムフルコンパウンドを調製した。なお、排出された混練物の最高温度は70℃であった。また、実施例4と同様にして、このフッ素ゴムフルコンパウンドからシート状試験片を作製した。得られた架橋後のシートを用いて、引張破断伸び、引張強度、を測定した。結果を表1に示す。

[0230] 比較例1～2

表1に示すフッ素ゴム及びカーボンブラックを用い、実施例3と同じ条件で混練し、フッ素ゴムフルコンパウンドを調製した。なお、排出された混練物の最高温度は73℃であった。

[0231] 得られたフッ素ゴムフルコンパウンドについて、動的粘弾性試験2を実施し、 $\delta G'$ を求めた。結果を表1に示す。

[0232] 次に、得られたフッ素ゴムフルコンパウンドを160℃で30分間プレスして架橋を行い、厚さ2 mmのシート状試験片を作製した。得られた架橋後のシートを用いて、破断時引張強度及び引張破断伸びを測定した。結果を表1に示す。

[0233] 更に、得られた架橋フッ素ゴムに動的粘弾性試験 1 を実施し、損失弾性率 E'' 及び貯蔵弾性率 E' を求めた。結果を表 1 に示す。

[0234]

[表1]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	比較例 1	比較例 2
配合 (質量部)									
フッ素ゴムA 1	100	100	100	100	100	100	-	-	-
フッ素ゴムA 2	-	-	-	-	-	-	-	70	100
フッ素ゴムA 3	-	-	-	-	-	-	-	30	-
フッ素ゴムA 4	-	-	-	-	-	-	100	-	-
カーボンブラックB 1	30	30	-	-	-	-	-	-	-
カーボンブラックB 2	-	-	30	-	-	-	-	10	10
カーボンブラックB 3	-	-	-	20	-	-	-	-	-
カーボンブラックB 4	-	-	-	-	20	20	20	-	-
架橋促進剤	1.5	1.5	1.5	0.5	4	0.5	0.5	2	2
架橋剤	1	1	1	0.75	0.75	0.75	0.75	1	1
酸化亜鉛	1	1	1	1	1	1	1	-	-
酸化マグネシウム	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ステアリン酸	-	-	-	1	1	1	1	10	10
架橋条件	160°C、30分	160°C、30分	160°C、30分	170°C、30分	170°C、30分	170°C、30分	170°C、30分	160°C、30分	160°C、30分
差 $\delta G'$ ($G'(1\%) - G'(100\%)$)	481	432	176	430	559	652	609	209	140
架橋物の機械物性									
測定温度 25°C									
引張破断強度 (MPa)	22.6	22.5	11.3	13.4	23.1	19.6	21.6	19.1	17.0
引張破断伸び (%)	478	486	494	798	433	688	348	345	320
測定温度 160°C									
引張破断強度 (MPa)	7.2	6.3	3.5	3.5	6.0	3.8	4.6	3.9	3.8
引張破断伸び (%)	344	308	194	429	233	404	190	132	122
測定温度 200°C									
引張破断強度 (MPa)	5.9	5.6	2.7	2.9	4.9	3.2	3.8	3.1	3.2
引張破断伸び (%)	275	266	143	365	203	343	166	104	96
測定温度 230°C									
引張破断強度 (MPa)	4.5	4.5	2.4	2.2	3.7	2.5	2.9	2.6	2.9
引張破断伸び (%)	215	224	128	266	147	263	118	74	76
動的粘弾性試験 (160°C)									
貯蔵弾性率 E' (kPa)	9486	8589	4862	3588	10656	6084	9156	6825	6966
損失弾性率 E'' (kPa)	2078	1804	523	906	1970	1492	1676	329	262

[0235] 実施例 8 ~ 14、比較例 3 ~ 4

(動倍率及び減衰特性の測定)

実施例 1～7、比較例 1～2 でそれぞれ調製したフッ素ゴムフルコンパウンドを、表 1 に記載の条件でプレスして架橋を行い、厚さ 2 mm のシート状試験片を作製した。これらの試験片より幅 0.3 cm、長さ 2 cm の短冊を切り出し、動倍率及び減衰特性 ($\tan \delta$) を測定した。結果を表 2～10 に示す。

[0236] [表2]

実施例 8 (実施例 1 のフッ素ゴムフルコンパウンド)				
温度 (°C)	$E'(110\text{Hz} \times 0.1\%)$ (Pa)	$E'(10\text{Hz} \times 1\%)$ (Pa)	$E'(110\text{Hz} \times 0.1\%)$ / $E'(10\text{Hz} \times 1\%)$	$\tan \delta$ (10Hz*1%)
30	4.63×10^7	1.96×10^7	2.36	0.359
50	2.82×10^7	1.33×10^7	2.11	0.249
70	2.22×10^7	1.11×10^7	2.00	0.215
90	1.89×10^7	9.74×10^6	1.94	0.207
110	1.69×10^7	8.73×10^6	1.93	0.213
130	1.53×10^7	7.91×10^6	1.94	0.221
150	1.41×10^7	7.26×10^6	1.94	0.227
170	1.31×10^7	6.79×10^6	1.93	0.226
190	1.22×10^7	6.35×10^6	1.92	0.224

[0237]

[表3]

実施例9 (実施例2のフッ素ゴムフルコンパウンド)				
温度 (°C)	E'(110Hz*0.1%) (Pa)	E'(10Hz*1%) (Pa)	E'(110Hz*0.1%) /E'(10Hz*1%)	tan δ (10Hz*1%)
30	4.20×10^7	1.78×10^7	2.36	0.360
50	2.65×10^7	1.25×10^7	2.11	0.245
70	2.07×10^7	1.05×10^7	1.98	0.212
90	1.77×10^7	9.21×10^6	1.93	0.203
110	1.59×10^7	8.26×10^6	1.92	0.208
130	1.44×10^7	7.56×10^6	1.91	0.214
150	1.33×10^7	6.98×10^6	1.91	0.218
170	1.25×10^7	6.55×10^6	1.91	0.216
190	1.16×10^7	6.13×10^6	1.90	0.215

[0238] [表4]

実施例10 (実施例3のフッ素ゴムフルコンパウンド)				
温度 (°C)	E'(110Hz*0.1%) (Pa)	E'(10Hz*1%) (Pa)	E'(110Hz*0.1%) /E'(10Hz*1%)	tan δ (10Hz*1%)
30	9.68×10^6	6.29×10^6	1.54	0.216
50	6.97×10^6	5.70×10^6	1.22	0.100
70	6.44×10^6	5.43×10^6	1.19	0.091
90	6.21×10^6	5.20×10^6	1.20	0.099
110	6.06×10^6	5.00×10^6	1.21	0.107
130	5.92×10^6	4.85×10^6	1.22	0.111
150	5.81×10^6	4.74×10^6	1.23	0.111
170	5.71×10^6	4.66×10^6	1.23	0.109
190	5.62×10^6	4.59×10^6	1.22	0.107

[0239]

[表5]

実施例 1 1 (実施例 4 のフッ素ゴムフルコンパウンド)				
温度 (°C)	E'(110Hz*0.1%) (Pa)	E'(10Hz*1%) (Pa)	E'(110Hz*0.1%) /E'(10Hz*1%)	tan δ (10Hz*1%)
30	1.64×10^7	8.05×10^6	2.04	0.250
50	1.06×10^7	6.59×10^6	1.61	0.185
70	8.79×10^6	5.61×10^6	1.57	0.196
90	7.66×10^6	4.79×10^6	1.60	0.222
110	6.75×10^6	4.13×10^6	1.63	0.245
130	5.98×10^6	3.60×10^6	1.66	0.260
150	5.39×10^6	3.20×10^6	1.68	0.266
170	4.93×10^6	2.92×10^6	1.69	0.265
190	4.56×10^6	2.70×10^6	1.69	0.259

[0240] [表6]

実施例 1 2 (実施例 5 のフッ素ゴムフルコンパウンド)				
温度 (°C)	E'(110Hz*0.1%) (Pa)	E'(10Hz*1%) (Pa)	E'(110Hz*0.1%) /E'(10Hz*1%)	tan δ (10Hz*1%)
30	4.12×10^7	1.66×10^7	2.48	0.312
50	2.78×10^7	1.29×10^7	2.16	0.219
70	2.30×10^7	1.14×10^7	2.02	0.196
90	2.04×10^7	1.03×10^7	1.98	0.198
110	1.85×10^7	9.46×10^6	1.96	0.202
130	1.70×10^7	8.81×10^6	1.93	0.203
150	1.57×10^7	8.31×10^6	1.89	0.201
170	1.47×10^7	7.92×10^6	1.86	0.194
190	1.39×10^7	7.63×10^6	1.82	0.184

[0241]

[表7]

実施例 1 3 (実施例 6 のフッ素ゴムフルコンパウンド)				
温度 (°C)	E'(110Hz*0.1%) (Pa)	E'(10Hz*1%) (Pa)	E'(110Hz*0.1%) /E'(10Hz*1%)	tan δ (10Hz*1%)
30	2.56×10^7	1.18×10^7	2.17	0.316
50	1.82×10^7	9.17×10^6	1.98	0.216
70	1.50×10^7	7.81×10^6	1.92	0.214
90	1.29×10^7	6.68×10^6	1.93	0.234
110	1.14×10^7	5.82×10^6	1.96	0.252
130	1.02×10^7	5.14×10^6	1.98	0.265
150	9.18×10^6	4.61×10^6	1.99	0.270
170	8.39×10^6	4.20×10^6	2.00	0.269
190	7.73×10^6	3.88×10^6	1.99	0.264

[0242] [表8]

実施例 1 4 (実施例 7 のフッ素ゴムフルコンパウンド)				
温度 (°C)	E'(110Hz*0.1%) (Pa)	E'(10Hz*1%) (Pa)	E'(110Hz*0.1%) /E'(10Hz*1%)	tan δ (10Hz*1%)
30	9.97×10^6	5.31×10^6	1.88	0.332
50	5.71×10^6	4.32×10^6	1.32	0.152
70	5.06×10^6	3.89×10^6	1.30	0.147
90	4.69×10^6	3.53×10^6	1.33	0.156
110	4.40×10^6	3.27×10^6	1.35	0.160
130	4.15×10^6	3.07×10^6	1.35	0.159
150	3.95×10^6	2.93×10^6	1.35	0.157
170	3.80×10^6	2.82×10^6	1.35	0.153
190	3.68×10^6	2.75×10^6	1.34	0.149

[0243]

[表9]

比較例 3 (比較例 1 のフッ素ゴムフルコンパウンド)				
温度 (°C)	E'(110Hz*0.1%) (Pa)	E'(10Hz*1%) (Pa)	E'(110Hz*0.1%) /E'(10Hz*1%)	tan δ (10Hz*1%)
30	9.77×10^6	5.85×10^6	1.67	0.186
50	6.42×10^6	5.68×10^6	1.13	0.067
70	6.15×10^6	5.81×10^6	1.06	0.047
90	6.29×10^6	5.98×10^6	1.05	0.046
110	6.48×10^6	6.15×10^6	1.05	0.048
130	6.68×10^6	6.32×10^6	1.06	0.048
150	6.84×10^6	6.47×10^6	1.06	0.048
170	7.01×10^6	6.62×10^6	1.06	0.049
190	7.13×10^6	6.74×10^6	1.06	0.049

[0244] [表10]

比較例 4 (比較例 2 のフッ素ゴムフルコンパウンド)				
温度 (°C)	E'(110Hz*0.1%) (Pa)	E'(10Hz*1%) (Pa)	E'(110Hz*0.1%) /E'(10Hz*1%)	tan δ (10Hz*1%)
30	1.06×10^7	5.91×10^6	1.79	0.319
50	6.33×10^6	5.39×10^6	1.17	0.078
70	6.03×10^6	5.55×10^6	1.09	0.045
90	6.20×10^6	5.76×10^6	1.08	0.040
110	6.42×10^6	5.97×10^6	1.08	0.039
130	6.67×10^6	6.19×10^6	1.08	0.039
150	6.89×10^6	6.41×10^6	1.07	0.038
170	7.09×10^6	6.59×10^6	1.08	0.038
190	7.24×10^6	6.74×10^6	1.07	0.038

請求の範囲

- [請求項1] フッ素ゴム（A）及びカーボンブラック（B）を含むフッ素ゴム組成物を架橋して得られる架橋フッ素ゴム層を有し、架橋フッ素ゴム層が、動的粘弾性試験（測定温度：160℃、引張歪み：1%、初期加重：157cN、周波数：10Hz）において、損失弾性率E”が、400kPa以上6000kPa以下である防振ゴム。
- [請求項2] 架橋フッ素ゴム層が、動的粘弾性試験（測定温度：160℃、引張歪み：1%、初期加重：157cN、周波数：10Hz）において、貯蔵弾性率E’が1500kPa以上20000kPa以下である請求項1記載の防振ゴム。
- [請求項3] フッ素ゴム組成物は、フッ素ゴム（A）100質量部に対してカーボンブラック（B）を5～50質量部含む請求項1又は2記載の防振ゴム。
- [請求項4] カーボンブラック（B）が、窒素吸着比表面積（N₂SA）が5～180m²/gであって、ジブチルフタレート（DBP）吸油量が40～180ml/100gであるカーボンブラックである請求項1～3のいずれか1項に記載の防振ゴム。
- [請求項5] フッ素ゴム（A）が、フッ化ビニリデン系共重合体ゴム、テトラフルオロエチレン／パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）系共重合体ゴム、又はテトラフルオロエチレン／プロピレン系共重合体ゴムである請求項1～4のいずれか1項に記載の防振ゴム。
- [請求項6] フッ素ゴム組成物が、架橋剤（C）及び／又は架橋助剤（D）を含む請求項1～5のいずれか1項に記載の防振ゴム。
- [請求項7] 架橋フッ素ゴム層が、160℃における引張破断伸びが140～700%である請求項1～6のいずれか1項に記載の防振ゴム。
- [請求項8] 架橋フッ素ゴム層が、160℃における破断時引張強度が3～20MPaである請求項1～7のいずれか1項に記載の防振ゴム。
- [請求項9] 架橋フッ素ゴム層が、200℃における引張破断伸びが110～700%

0%である請求項1～8のいずれか1項に記載の防振ゴム。

[請求項10] 架橋フッ素ゴム層が、200℃における破断時引張強度が2～20 MPaである請求項1～9のいずれか1項に記載の防振ゴム。

[請求項11] 架橋フッ素ゴム層が、230℃における引張破断伸びが80～700%である請求項1～10のいずれか1項に記載の防振ゴム。

[請求項12] 架橋フッ素ゴム層が、230℃における破断時引張強度が1～20 MPaである請求項1～11のいずれか1項に記載の防振ゴム。

[請求項13] 自動車用防振ゴムである請求項1～12のいずれか1項に記載の防振ゴム。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/069235

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C08L27/12(2006.01) i, C08J5/00(2006.01) i, C08K3/04(2006.01) i, F16F1/36(2006.01) i</i>												
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC												
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) <i>C08L27/12, C08J5/00, C08K3/04, F16F1/36</i>												
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched <table border="0"> <tr> <td>Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1922-1996</td> <td>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</td> <td>1996-2011</td> </tr> <tr> <td>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1971-2011</td> <td>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1994-2011</td> </tr> </table>			Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011	Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011		
Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011									
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011									
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) WPI												
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT												
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.										
Y	JP 2003-013041 A (Mitsubishi Cable Industries, Ltd.), 15 January 2003 (15.01.2003), claims; examples (Family: none)	1-13										
Y	JP 03-122153 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 24 May 1991 (24.05.1991), claims; examples (Family: none)	1-13										
Y	JP 2001-049048 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 20 February 2001 (20.02.2001), claims; paragraph [0007] (Family: none)	1-13										
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.												
* Special categories of cited documents: <table border="0"> <tr> <td>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td> <td>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</td> </tr> <tr> <td>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</td> <td>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</td> </tr> <tr> <td>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</td> <td>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</td> </tr> <tr> <td>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td> <td>“&” document member of the same patent family</td> </tr> <tr> <td>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td> <td></td> </tr> </table>			“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention	“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone	“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art	“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	“&” document member of the same patent family	“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention											
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone											
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art											
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	“&” document member of the same patent family											
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed												
Date of the actual completion of the international search 25 October, 2011 (25.10.11)		Date of mailing of the international search report 08 November, 2011 (08.11.11)										
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer										
Facsimile No.		Telephone No.										

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08L27/12(2006.01)i, C08J5/00(2006.01)i, C08K3/04(2006.01)i, F16F1/36(2006.01)i										
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08L27/12, C08J5/00, C08K3/04, F16F1/36										
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2011年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2011年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2011年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2011年	日本国実用新案登録公報	1996-2011年	日本国登録実用新案公報	1994-2011年
日本国実用新案公報	1922-1996年									
日本国公開実用新案公報	1971-2011年									
日本国実用新案登録公報	1996-2011年									
日本国登録実用新案公報	1994-2011年									
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) WPI										
C. 関連すると認められる文献										
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号								
Y	JP 2003-013041 A (三菱電線工業株式会社) 2003.01.15, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-13								
Y	JP 03-122153 A (旭化成工業株式会社) 1991.05.24, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-13								
Y	JP 2001-049048 A (電気化学工業株式会社) 2001.02.20, 特許請求の範囲、段落【0007】 (ファミリーなし)	1-13								
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。										
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献										
国際調査を完了した日 25.10.2011	国際調査報告の発送日 08.11.2011									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 車谷 治樹 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J 4165								